

ELEKTRONENAFFINITÄTEN UND IONISIERUNGSENERGIEN ORGANISCHER MOLEKÜLE

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaftlichen Fakultät der

Johann Wolfgang Goethe-Universität

in Frankfurt am Main

vorgelegt von

Erich Keupp

aus Bad Soden (Taunus)

1962

1963

Gedruckt mit Genehmigung
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main



Dekan: Prof. Wieland

1. Berichterstatter: Prof. Hartmann

2. Berichterstatter: Prof. Staude

Tag der mündlichen Prüfung: 22.2.1963

Tag der Promotion: 27.2.1963

Elektronenaffinitäten und Ionisierungsenergien organischer Moleküle.

Inhaltsangabe

1. Einleitung.....	9
11. Aufgabenstellung.....	9
111. Einführung	9
112. Aufgaben.....	9
1121. Messungen.....	9
1122. HMO-Rechnungen.....	10
1123. ASMO-Rechnung.....	10
12. Aromatizität.....	10
2. Experimenteller Teil.....	13
21. Grundlagen.....	13
211. Energieänderungen an Molekeln.....	13
2111. Möglichkeiten der Energieübertragung.....	13
2112. Freiheitsgrade.....	13
2113. Wirkungsquerschnitte.....	13
212. Ionisierung.....	13
213. Ionenbildung.....	14
2131. Ladungsabspaltung.....	14
2132. Ladungsanlagerung.....	15
2133. Ladungstrennung.....	15
214. Ionisierung durch Elektronenstoß.....	16
2141. Bildung positiver Ionen.....	16
2142. Bildung negativer Ionen.....	17
2143. Ionenpaarbildung.....	18
215. Nachweis der Ionisierung.....	19
2151. Elektrischer Nachweis der Ionisierung.....	19
2152. Optischer Nachweis der Ionisierung.....	19
216. Bestimmung von Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten.....	19
2161. aus Kreisprozessen.....	19
2162. aus Gleichgewichtskonstanten.....	19
2163. aus der Energiebilanz von Stoßreaktionen.....	19
2164. aus der Frequenz ionisierender elektromagnetischer Strahlung.....	19
2165. aus quantenmechanischen Rechnungen.....	19
2166. aus der Extrapolation isoelektronischer Reihen.....	19
217. Massenspektrometrische Bestimmung von Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten.....	19

2171. Eigenschaften des Massenspektrometers bei AP-Messungen....	19
2172. Meßverfahren für AP-Messungen.....	20
2173. Fehler bei AP-Messungen.....	21
2174. Vermeidung von objektiven Fehlern.....	21
2175. Schaltung des Massenspektrometers für AP-Messungen.....	22
2176. Eichsubstanzen für AP-Messungen.....	23
22. Ergebnisse.....	25
221. Absolutbestimmung der Auftrittspotentiale von O^- aus CO	25
2211. Resonanzeinfang.....	25
2212. Paarbildung.....	25
222. Bestimmung der Elektronenaffinität von Cyclopentadienyl....	25
2221. Resonanzeinfang.....	25
2222. Paarbildung.....	25
223. Bestimmung der Elektronenaffinität von Indenyl.....	26
2231. Resonanzeinfang.....	26
2232. Paarbildung.....	26
224. Bestimmung der Elektronenaffinität von Fluorenyl.....	27
2241. Resonanzeinfang.....	27
2242. Paarbildung.....	27
225. Messung der Ionisierungsenergie von Pyrrol.....	27
226. Messung der Ionisierungsenergie von Indol.....	27
227. Messung der Ionisierungsenergie von Carbazol.....	28
228. Messung der Ionisierungsenergie von Furan.....	28
229. Messung der Ionisierungsenergie von Thiophen.....	28
3. Theoretischer Teil.....	29
31. Quantenmechanische Rechenverfahren.....	29
311. Rechenmethoden der Quantenchemie.....	29
3111. MO-Theorie.....	29
3112. Valenzstrukturmethode.....	29
3113. Statistisches Atommodell.....	29
3114. Kastenmodell.....	29
3115. United-Atom-Methode.....	29
312. MO-Methode.....	29
3121. Verwendung von Korrelationsfunktionen.....	29
3122. Verwendung von Einelektronenfunktionen.....	29
3123. Elektronenwechselwirkung.....	29
313. Hückeltheorie.....	30
32. Berechnung von Elektronenaffinitäten und Ionisierungsenergien nach der HMO-Methode.....	30

321. Berechnung von Elektronenaffinitäten.....	30
3211. Elektronenaffinität des Cyclopentadienyl.....	31
3212. Elektronenaffinität des Indenyl.....	31
3213. Elektronenaffinität des Fluorenyl.....	33
322. Berechnung der Ionisierungsenergien von N-Heterozyklen.....	34
3221. Ionisierungsenergie von Pyrrol.....	34
3222. Ionisierungsenergie von Indol.....	35
3223. Ionisierungsenergie von Carbazol.....	36
323. Berechnung der Ionisierungsenergien von heterozyklischen Fünfringen.....	38
3231. Ionisierungsenergie von Pyrrol.....	40
3232. Ionisierungsenergie von Furan.....	41
3233. Ionisierungsenergie von Thiophen.....	43
33. Absolutberechnung der Elektronenaffinität des Cyclopentadienyl nach Goeppert-Mayer-Sklar.....	44
331. Bestimmung der Molekülintegrale.....	44
3311. Bildung der Moleküleigenfunktionen.....	44
3312. Energie des Radikals.....	44
3313. Energie des negativen Ions.....	48
332. Rückführung der Molekülintegrale auf Atomintegrale.....	48
3321. Bestimmung der Normierungskonstanten.....	48
3322. Elektronenenergie ohne Wechselwirkung.....	48
3323. Wechselwirkungsintegrale.....	51
3324. Bestimmung der Drei- und Vierzentrenintegrale.....	53
333. Numerische Auswertung der Integrale.....	54
3331. Atomabstände, Energie des Kohlenstoffgrundzustandes.....	54
3332. Effektive Kernladungszahl der C-Atome.....	54
3333. Integralparameter.....	54
3334. Integraltabelle.....	55
334. Elektronenaffinität des Cyclopentadienyl.....	57
3341. Gleiche effektive Kernladungszahlen für Radikal und Ion...57	
3342. Verschiedene effekt.Kernladungszahlen für Radikal und Ion.57	
4. Vergleich zwischen gemessenen Energien, gerechneten Energien und Literaturwerten.....	58
41. Vergleich zwischen Experiment und Theorie.....	58
411. Elektronenaffinitäten.....	58
412. Ionisierungsenergien von N-Heterozyklen.....	58
413. Ionisierungsenergien von Fünferheterozyklen.....	58
42. Literaturwerte für Ionisierungsenergien der Heterozyklen...58	

Literaturverzeichnis.

- (1) J. Am. Chem. Soc. (1951), S.4862
- (2) Th. Förster, Z. phys. Chemie B, 41, 287 (1938)
- (3) Field + Franklin: Electron Impact Phenomena, S.267
- (4) W.C. Price + R.W. Wood: J. chem. Physics, 3, 439 (1935)
- (5) L. Pauling: Die Natur der chem. Bindung, S.211
- (6) " " " " " " " " S.221
- (7) C.A. Coulson: Valency, S.181
- (8) Landolt-Börnstein 1,3,II, S.515
- (9) " " 1,3,II, S.525
- (10) J. Thiele: Liebigs Ann. Chem. 306, 87, (1899)
- (11) E. Hückel: Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen, Verlag Chemie, Berlin, 1938
- (12) Bamberger: Liebigs Ann. 257, 47, (1890)
- (13) D'Ans + Lax: S.128
- (14) H. König: Z. für Physik, 108, 391, (1938)
- (15) Person, Pimentel, Pitzer: J. Am. Chem. Soc., 74, 3437, (1952)
- (16) Hertz: Z. für Physik, 18, 307, (1923)
- (17) L.M. Branscomb + S.J. Smith: Phys. Rev. 98, 1127, (1955)
- (18) H.D. Hagstrum: Phys. Rev. 72, 947 (1947)
- (19) Lincoln Smith: Phys. Rev. 51, 263 (1937)
- (20) Warren: Nature, 165, 811 (1950)
- (21) Fox, Hickam, Grove, Kjeldaas: Rev. Sci. Instr. 26, 1101 (1955)
- (22) Mc Dowell + Warren: Disc. Farad. Soc. 10, 53 (1951)
- (23) Koffel + Lad: J. chem. Phys. 16, 420 (1948)
- (24) Honig: J. chem. Phys. 16, 105 (1948)
- (25) Lossing, Tickner, Price: J. chem. Phys. 19, 1254 (1951)
- (26) Mariner + Bleakney: Phys. Rev. 72, 807 (1947)
- (27) Vought: Phys. Rev. 71, 93 (1947)
- (28) H.D. Smith: Phys. Rev. 25, 452 (1925)
- (29) Stevenson + Hipple: Phys. Rev. 62, 237 (1942)
- (30) H.D. Hagstrum: J. chem. Phys. 16, 849 (1948)
- (31) Rothe + Kleen: Hochvakuumelektronenröhren I, 15
- (32) Maurice Bell: Phys. Rev. 55, 201 (1939)
- (33) W.B. Nottingham: Phys. Rev. 55, 203 (1939)
- (34) Fox, Hickam, Kjeldaas, Grove: Phys. Rev. 84, 859 (1951)

- (35) Cloutier + Schiff, *Advances in Mass-Spectrometry*, S.473, Pergamon Press 1959
- (36) Hickam + Fox: *J. chem. Phys.* 25, 642 (1956)
- (37) Frost + Mc Dowell, *Advances in Mass-Spectrometry*, S.428, Pergamon Press 1959
- (38) Vaughan: *Phys. Rev.* 38, 1687 (1931)
- (39) Tate + Lozier: *Phys. Rev.* 39, 254 (1932)
- (40) Tate + Smith: *Phys. Rev.* 39, 276 (1932)
- (41) Lozier: *Phys. Rev.* 43, 776 (1933)
- (42) Lozier: *Phys. Rev.* 46, 268 (1934)
- (43) Hagstrum + Tate: *Phys. Rev.* 55, 1136 (1939)
- (44) " " " " 59, 354 (1941)
- (45) Hagstrum: *Rev. Mod. Phys.* 23, 185 (1951)
- (46) Gaydon: *Dissociation energies*, Chapman + Hall, London (1947)
- (47) Branscomb + Smith: *Phys. Rev.* 98, 1127 (1955)
- (48) Craggs: *Handbuch der Physik*, Bd. 36
- (49) Hertzberg: *Spectra of diatomic molecules*, Van Nostrand, New York, (1950)
- (50) Franklin + Field: *J. Am. Chem. Soc.* 75, 2819 (1953)
- (51) E.A. Hylleraas: *Z. für Phys.* 65, 209 (1930)
- (52) Per Olav Löwdin: *Advances in chem. Phys.* 2, 207 (1959)
- (53) C.C.J. Roothaan; *Rev. of mod. Phys.* 23, 69 (1951)
- (54) J.E. Lennard-Jones: *Trans. Farad. Soc.* 25, 668 (1929)
- (55) F. Hund: *Z. für Phys.* 51, 749 (1928)
- (56) R.S. Mulliken: *Phys. Rev.* 41, 49 (1932)
- (57) E. Hückel: *Z. für Phys.* 70, 204 (1931)
- (58) L. Pauling + W. Wheland: *J. Am. Chem. Soc.* 57, 2086 (1935)
- (59) A. Laforge: *J. chim. phys.* 46, 568 (1949)
- (60) L. Pauling: *Natur der chem. Bindung*, S.90
- (61) A. Streitwieser: *Mol. Orbital Theory*, John Wiley, New York (1961) S. 123
- (62) Longuet-Higgins: *Trans. Farad. Soc.* 45, 173 (1949)
- (63) A. Streitwieser: *MO-Theory*, S.135
- (64) M.M. Krevoy: *J. Am. chem. Soc.* 80, 5543 (1958)
- (65) R.S. Mulliken: *J. chim. phys.* 46, 497 (1944)
- (66) D'Ans + Lax: *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Springer (1949) S.123

- (67) R.S. Mulliken: J. chim. phys. 46, 497 (1949)
- (68) J.C. Slater: Phys. Rev. 36, 57 (1930)
- (69) Goeppert, Mayer, Sklar: J. chem. Phys. 6, 645 (1938)
- (70) Parr + Crawford: J. chem. Phys. 16, 1049 (1948)
- (71) Preuß: Integraltafeln zur Quantenchemie
- (72) R. Parr: J. chem. Phys. 20, II, 1499 (1952)
- (73) Sklar + Lyddane: J. chem. Phys. 7, 374 (1939)
- (74) Price + Walsh: Proc. roy. Soc. A. 172, 201 (1941)
- (75) Omura, Baba, Higashi: J. phys. Soc. Jap. 10, 317 (1955)
- (76) J. Hissel: Bull. roy. sci. Liege, 21, 457 (1952)
- (77) Kogoro, Maeda: Bull. chem. Soc. Jap. 31, 890 (1958)
- (78) Morrison: J. chem. Phys. 19, 1307 (1951)
- (79) Watanabe: J. chem. Phys. 26, 542 (1957)
- (80) Morrison + Nicholson: J. chem. Phys. 20, 1021 (1952)

Elektronenaffinitäten und Ionisierungsenergien organischer Moleküle.

1. Einleitung.

11. Aufgabenstellung.

111. Einführung.

Wie die Existenz der Cyclopentadienylalkaliverbindungen zeigt, ist das Cyclopentadienyl elektronenaffin. Da das Radikal nicht stabil ist, bereitet die Messung der Elektronenaffinität Schwierigkeiten. Man kann das Radikal aber leicht durch Elektronenstoß im Massenspektrometer erzeugen und mit Hilfe des Aufttrittspotentials der negativen Ionen die Elektronenaffinität bestimmen.

Wenn Cyclopentadienyl eine meßbare Elektronenaffinität besitzt, so sollte man dasselbe auch bei Indenyl und Fluorenyl vermuten.

Die fünfatomigen Heterozyklen Pyrrol, Thiophen, Furan, unterscheiden sich durch ihre Heteroatome. Da der anteilmäßige Einfluß des Heteroatoms auf das Gesamtmolekül gering ist, wird man große energetische Veränderungen nicht erwarten. Molekülenergien dieser Verbindungen sollten daher, um miteinander vergleichbar zu sein, nach dem gleichen Verfahren, am gleichen Gerät und von der gleichen Person gemessen werden. Dasselbe gilt für die Bestimmung der Energieunterschiede in der homologen Reihe: Pyrrol, Indol, Carbazol.

112. Aufgaben.

1121. Messungen.

11211. Messungen von Elektronenaffinitäten.

112111. Bestimmung der Elektronenaffinität von Cyclopentadienyl.

112112. Bestimmung der Elektronenaffinität von Indenyl.

112113. Bestimmung der Elektronenaffinität von Fluorenyl.

11212. Messung der Ionisierungsenergien von N-Heterozyklen.

112121. Messung der Ionisierungsenergie von Pyrrol.

112122. Messung der Ionisierungsenergie von Indol.

112123. Messung der Ionisierungsenergie von Carbazol.

11213. Messung der Ionisierungsenergien von heterocyclischen Fünfringen.

112131. Ionisierungsenergie von Pyrrol.

112132. Ionisierungsenergie von Furan.

112133. Ionisierungsenergie von Thiophen.

1122. Rechnungen nach der HMO-Theorie.
 11221. Elektronenaffinitäten.
 112211. Cyclopentadienyl.
 112212. Indenyl.
 112213. Fluorenyl.
 11222. Ionisierungsenergien von N-Heterozyklen.
 112221. Pyrrol.
 11222. Indol.
 112223. Carbazol.
 11223. Ionisierungsenergien von heterozyklischen Fünfringen.
 112231. Pyrrol.
 112232. Furan.
 112233. Thiophen.
 1123. Absolutberechnung der Elektronenaffinität des Cyclopentadienyl
 nach Goeppert-Mayer-Sklar.

12. Aromatizität.

Die Gesamtheit der organischen Verbindungen kann man einteilen in gesättigte Verbindungen (Aliphate) und ungesättigte Verbindungen. Zu den ungesättigten Verbindungen gehören Verbindungen mit Doppelbindungen, Verbindungen mit Dreifachbindungen und aromatische Verbindungen. Die aromatischen Verbindungen und die Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen unterscheiden sich chemisch und physikalisch von Aliphaten und Olefinen. Ungesättigte Verbindungen sind reaktionsfähiger als gesättigte Verbindungen. Olefine sind reaktionsfreudiger als konjugierte Verbindungen. Beim Vergleich physikalischer Eigenschaften von Aromaten und Aliphaten zeigen sich ebenfalls merkliche Unterschiede.

	Cyclohexan	Benzol
langwellige Absorption:	165m μ (1)	255m μ (2)
Ionisierungsenergie:	10,3eV (3)	9,24eV (4)
CC-Atomabstand:	1,53Å (5)	1,40Å (6)
CC-Bindungsenergie:	83kcal/Mol (7)	122kcal/Mol
elektr. Molpolarisation:	27,8ccm (8)	27,0ccm (8)
diam. Suszeptibilität:	-68,0 $\cdot$ 10 ⁻⁶ ccm (9)	-55,6 $\cdot$ 10 ⁻⁶ ccm (9)

Bei den aromatischen Verbindungen stehen mehr Elektronen [$n(\text{Benzol})=30$] zur Bindungsbildung zur Verfügung als zur Bildung von Einfachbindungen erforderlich sind (24). Diese Überschußelektronen könnten sich prinzipiell an der Bindungsbildung beteiligen (Mehrfachbindungen) oder

nicht (einsame Elektronenpaare).

Da die Bindungslänge einer Bindung zwischen bestimmten Atomen eine monotone Funktion der Bindungsordnung ist, kann man aus der Bindungslänge Rückschlüsse auf die Bindungsordnung ziehen.

Die Bindungsordnung bei aromatischen CC-Bindungen liegt zwischen 1 und 2. Die Gleichheit der CC-Bindungen im Benzol wurde zuerst durch die Thielische Partialvalenzhypothese (10) beschrieben. E. Hückel (11) erklärte quantenmechanisch die Thieleschen Auffassungen. Ebenso konnte Hückel die schon von Bamberger (12) erkannte Bedeutung der Zahl 6 in aromatischen Systemen erklären und zur $4n+2$ Regel erweitern.

Die Verminderung der Anregungs- und Ionisierungsenergien aromatischer Verbindungen im Vergleich zu aliphatischen Verbindungen zeigt, daß die π -Elektronen weniger fest gebunden sind als die σ -Elektronen.

Aus der Anisotropie der elektrischen Polarisierung (Benzol: $g_1=6,67 \cdot 10^{-24}$, $g_2=g_3=12,77 \cdot 10^{-24}$ ocm) und aus der Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität (Benzol: $k_1=k_2=-41 \cdot 10^{-6}$ ocm, $k_3=-114 \cdot 10^{-6}$ ocm) (13) aromatischer Verbindungen ersieht man, daß die Beweglichkeit der π -Elektronen in der Molekülebene erhöht ist. Nichtaromaten zeigen keine Anisotropien.

Man nimmt an, daß die π -Elektronen bei aromatischen Verbindungen innerhalb der Moleküle frei beweglich sind. Die Mittelwerte der Polarisierung sprechen allerdings nicht für die freie Beweglichkeit der π -Elektronen, sonst müßte Benzol (27,0 ocm) ein größeres induziertes Dipolmoment haben als Cyclohexan (27,8 ocm), was nicht der Fall ist.

Aromate sind offenbar durch folgende Eigenschaften ausgezeichnet:

- 1) Besitz eines π -Elektronensystems mit $4n+2$ π -Elektronen (p_z -Elektr.)
- 2) Zyklische Atomanordnung mit trigonal (sp^2) hybridisierten σ -Bindungen
- 3) Planare Anordnung der Atome innerhalb des Moleküls.

Da der Valenzwinkel im sp^2 -Hybrid 120° beträgt, sind 6-atomige Ringssysteme (Benzol, Borazol) besonders stabil. Aber es gibt auch Aromate mit großen Ringspannungen: $\varphi(\text{Cyclopropenyl})=60^\circ$, $\varphi(\text{C}_8\text{H}_8^{--})=135^\circ$.

($\text{C}_8\text{H}_8^{--}$ ist planar, während C_8H_8 gewinkelt ist) (15).

Für die Bildung eines aromatischen Systems scheinen demnach nicht die Ringspannungen, sondern die π -Elektronenzahl und die Planarität entscheidend zu sein, obwohl es auch aromatische Systeme gibt, die nicht der $4n+2$ Regel gehorchen [n_π (Pyren)=16, n_π (Fluoranthren)=16].

Die π -Elektronen müssen nicht von C-Atomen stammen, sie können auch

von anderen Atomen herrühren (Si, Ge, N, P, As, Sb, O, S, Se, Te,), wie die Heterozyklen zeigen.

Von einem Ringatom können auch 0 oder 2 π -Elektronen abgegeben werden, wie es Borazol und die Heterozyklen zeigen.

2. Experimenteller Teil.

21. Grundlagen.

211. Energieänderungen an Molekeln.

2111. Möglichkeiten der Energieübertragung.

Molekel können Energie aufnehmen oder abgeben. Energieaufnahme kann durch Stoß oder durch Strahlungsabsorption erfolgen. Energieabgabe erfolgt durch Stoß oder durch Strahlungsemission.

2112. Freiheitsgrade.

Moleküle besitzen äußere (Translation) und innere Freiheitsgrade (Rotation, Schwingung, Elektronensprung). Im Gegensatz zur Translation und der mit ihr verbundenen Ionisierung und Dissoziation können die inneren Freiheitsgrade nur gequantelte Energiebeträge (Quanten) aufnehmen oder abgeben.

2113. Wirkungsquerschnitte.

Die Anregungen innerer Freiheitsgrade sind Energieresonanzeffekte, d.h. Energiebeträge passender Größe werden besonders gut aufgenommen. Diese Aufnahmebereitschaft bewirkt im Vergleich zum gaskinetischen Querschnitt eine Veränderung des wirksamen Molekelquerschnittes (Wirkungsquerschnitt) gegenüber Energieübermittlern. (Photonen, atomare und subatomare Korpuskel). Als totalen molekularen Wirkungsquerschnitt bezeichnet man die Summe der Wirkungsquerschnitte aller Energieübertragungsmöglichkeiten.

$$Q = Q_r + Q_a + Q_i + Q_e + Q_d + \dots$$

Q_r = Reflexionsquerschnitt

Q_a = Anregungsquerschnitt

Q_i = Ionisierungsquerschnitt

Q_e = Elektronenaffinitätsquerschnitt

Q_d = Dissoziationsquerschnitt

Da der Wirkungsquerschnitt $Q = nq$ [1/cm] von Druck und Temperatur abhängig ist, wird er auf $p=1$ Torr und $T=273^\circ\text{K}$ bezogen.

$nq_i(E) = Q_i(E)$ = positive Ionisierungsfunktion.

$nq_e(E) = Q_e(E)$ = negative Ionisierungsfunktion.

212. Ionisierung.

Neutrale Molekel können elektrische Ladungen abgeben oder aufnehmen. Die Änderung der Ladung erfolgt in ganzzahligen Beträgen einer Ladungseinheit (Elementarladung).

Die mit Ladungsabgabe (positive Ionisierung) verbundene Energieänderung nennt man Ionisierungsenergie.

$$I = E(M^+) - E(M)$$

Positive Ionisierung ist ein endothermer Vorgang ($I > 0$).

Die mit Ladungsaufnahme (negative Ionisierung) verbundene Energieänderung bezeichnet man als Elektronenaffinität. Konventionellerweise wird die Affinität exothermer Reaktionen positiv gerechnet:

$$EA(M) = E(M) - E(M^-)$$

Negative Ionisierung kann exotherm ($EA > 0$) oder endotherm ($EA < 0$) verlaufen. Je nach der Zahl der abgegebenen oder aufgenommenen Elementarladungen pro Molekel spricht man von einfacher oder mehrfacher Ionisierung. Zur Bestimmung der Energiedifferenz sollten sich die neutralen Molekel und das zugehörige Ion jeweils im Anregungsgrundzustand befinden.

213. Ionenbildung.

2131. Ladungsabspaltung.

Die Ladungsabspaltung (positive Ionisierung) ist ein endothermer Prozeß. Die Energiezufuhr erfolgt durch Stoß oder durch die Absorption elektromagnetischer Strahlung.

21311. Photoionisierung.

Im Gegensatz zur Stoßionisierung soll die optische Ionisierung die adiabatischen Ionisierungsenergien ergeben. Da die Ionisierungsenergien bei 10 eV ($1 = 124 m\mu$) liegen, sind energiereiche Strahlen (Schuhmann-UV, Röntgenstrahlung) zur Ionisierung erforderlich. Die Messung erfolgt mit Vakuumspektrographen (Flußspatoptik, Konkavgitter, Schuhmannplatte).

21312. Stoßionisierung.

Zur Energieübertragung eignen sich Partikel von atomarer (Ionen, Atome, Moleküle, Neutronen) oder subatomarer Größe (Elektronen).

Wegen der Langsamkeit der Kernschwingung im Vergleich zur Elektronenbewegung erhält man vertikale Übergänge zwischen den verschiedenen Energiehyperflächen, so daß die Stoßionisierungsenergien größer sein sollen als die Photoionisierungsenergien.

Außerdem treten bei Stößen wegen der Erhaltungssätze kinetische Energieverluste der Stoßpartikel auf. Der relative Energieverlust der Stoßpartikel bei elastischen Zusammenstößen ist:

$$-dE(m)/E(m) = 2m/M \text{ für } M \gg m \text{ und } E(m) \gg E(M)$$

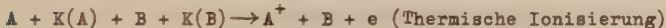
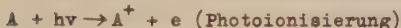
m = Masse der stoßenden Partikel

M = Masse der gestoßenen Partikel

E = kinetische Energie

Als Stoßpartikel kann man ungeladene (Atome, Moleküle, Neutronen) oder geladene Partikel (Ionen, Elektronen) verwenden. Die geladenen Stoßpartikel werden in elektrischen Feldern auf die gewünschte Energie beschleunigt. Die Temperaturbewegung liefert die kinetische Energie für ungeladene Stoßpartikel (thermische Ionisierung). Thermisch beschleunigte Stoßpartikel haben inhomogene Energien. Ionen als Stoßpartikel benötigen zur Ionisierung höhere Energien als Elektronen.

Ladungsabspaltung.



2132. Ladungsanlagerung.

Beobachtet werden gewöhnlich spontan verlaufende, also exotherme Prozesse. Die freiwerdende Energie (Affinität) muß abgeführt werden, damit das gebildete Ion nicht wieder zerfällt. Die Affinität kann abgeführt werden

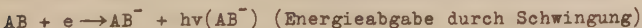
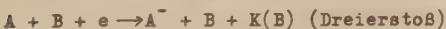
1) als Strahlung

2) als kinetische Energie

3) als Dissoziationsenergie

4) als Schwingungsenergie

5) als Elektronenaustrittsarbeit



Als negative Molekülionen sind bekannt: O_2^- , SO_2^- , SF_6^- , NO^- , H_2O^- , Cl_2^- , BF_3^- , H_2^- .

2133. Ladungstrennung.

Die Ladungstrennung ist im allgemeinen ein endothermer Vorgang.

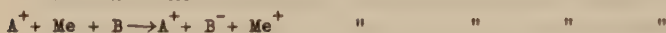
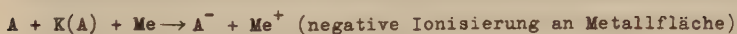
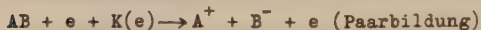
In Sonderfällen großer Elektronenaffinität und kleiner Ionisierungs-

energie bzw. kleiner Austrittsarbeit können sich die Beträge kompensieren.



$$E = J(\text{Cs}) - EA(\text{Cl}) = 3,95\text{eV} - 3,78\text{eV} = 0,17\text{eV}$$

Ladungstrennung.



214. Ionisierung durch Elektronenstoß.

Wegen des positiven Vorzeichens der kinetischen Stoßelektronenenergie darf die Energiebilanz der Reaktionen nicht exotherm sein. An Molekülen sind Reaktionen mit und ohne Dissoziation möglich.

2141. Bildung positiver Ionen durch Elektronenstoß.

21411. Ohne Dissoziation [I].



$$\text{K}(\text{e}) = I(\text{AB}) + \text{X}(\text{AB}^+) \quad [\text{X} = \text{Anregungsenergie}]$$

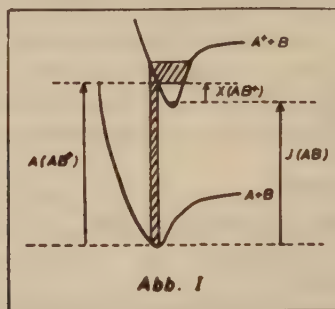
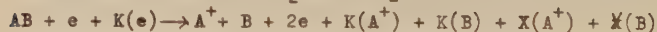
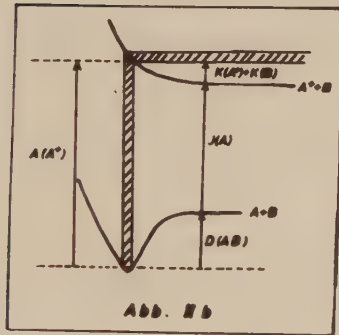
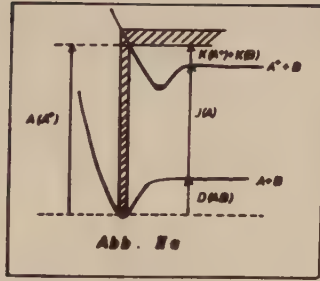


Abb. I

21412. Mit Dissoziation [IIa, IIb].



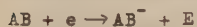
$$\text{K}(\text{e}) = D(\text{AB}) + J(\text{A}) + \text{K}(\text{A}^+) + \text{K}(\text{B}) + \text{X}(\text{A}^+) + \text{X}(\text{B})$$



2142. Bildung negativer Ionen.

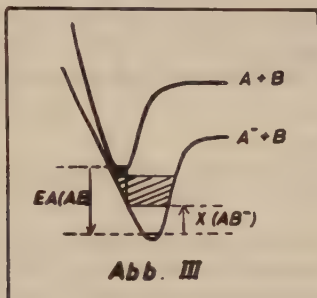
21421. Bildung negativer Molekülionen.

214211. Exotherme Bildung negativer Molekülionen. [III]

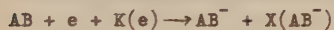


$$E = EA(AB) - X(AB^-)$$

Wenn die freiwerdende Energie nicht genügend schnell abgegeben wird, ist Rückkehr in den Neutralzustand möglich.

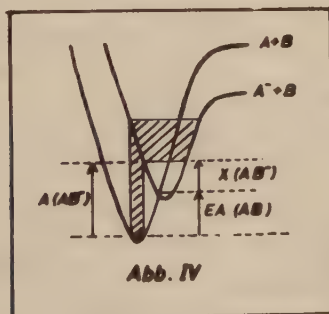


214212. Endotherme Bildung negativer Molekülionen. [IV]



$$K(e) = EA(AB) + X(AB^-)$$

Energieabgabe muß schnell erfolgen, sonst erfolgt Rückkehr in den neutralen Zustand.

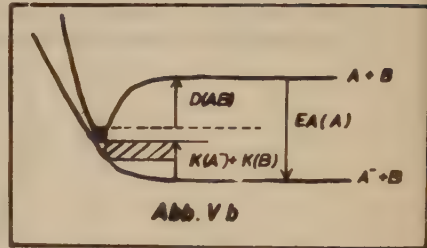
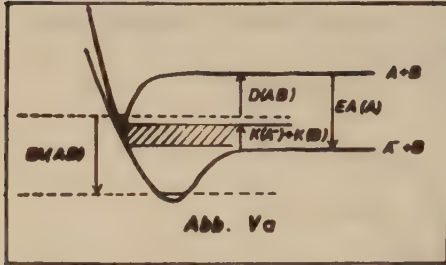


21422. Bildung negativer Bruchstückionen.

21422. Exotherme Bildung negativer Bruchstückionen [Va, Vb] .



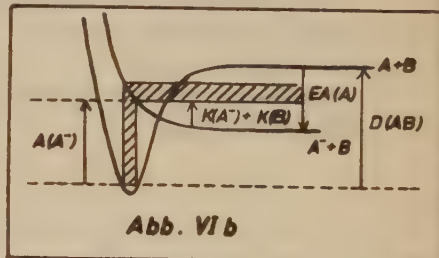
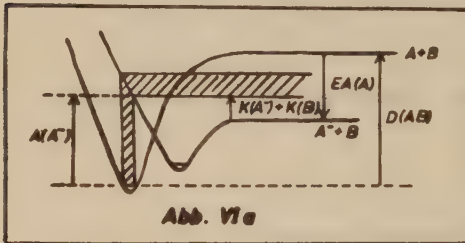
$$E = EA(A) - D(AB) - K(A^-) - K(B) - X(A^-) - X(B)$$



214222. Endotherme Bildung negativer Bruchstückionen [VIa, VIb] .



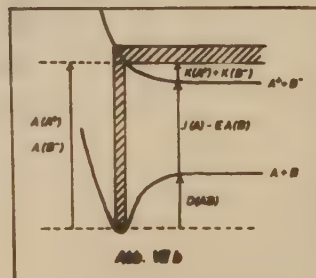
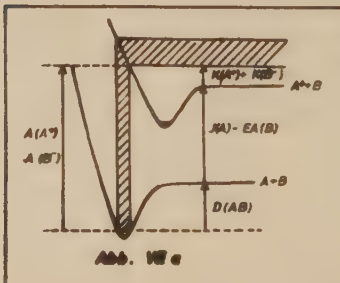
$$K(e) = D(AB) - EA(A) + K(A^-) + K(B) + X(A^-) + X(B)$$



2143. Ionenpaarbildung [VIIa, VIIb] .



$$K(e) = D(AB) + I(A) - EA(B) + K(A^+) + K(B^-) + X(A^+) + X(B^-)$$



215. Nachweis der Ionisierung.

2151. Elektrischer Nachweis der Ionisierung.

21511. Bildung neuer Ladungsträger.

Nachweis der Ladungsträger durch Leitfähigkeit, photographische Registrierung, Szintillation, Raumladungsänderung (16).

21512. Absorption von Energieübermittlern (unspezifisch).

2152. Optischer Nachweis der Ionisierung.

21521. Nachweis der Ionisierung durch Absorptionsspektroskopie (Ionisationkontinua).

21522. Nachweis der Ionisierung durch Emissionsspektroskopie (Rekombinationsstrahlung).

216. Bestimmung von Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten.

2161. aus Kreisprozessen

2162. aus Gleichgewichtskonstanten

2163. aus der Energiebilanz von Stoßreaktionen

2164. aus der Frequenz ionisierender elektromagnetischer Strahlung

21641. Ionisierung neutraler Molekel



21642. Ionisierung negativ geladener Moleküle (Photodetachment) (17)



2165. aus quantenmechanischen Rechnungen

2166. aus der Extrapolation isoelektronischer Reihen.

217. Massenspektrometrische Bestimmung von Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten.

2171. Eigenschaften des Massenspektrometers bei AP-Messungen.

21711. m/e-Separation.

Es sind viele Apparaturen zur Messung von Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten entwickelt worden. Das Massenspektrometer hat gegenüber allen anderen benutzten Apparaturen den großen Vorteil, daß man mit Hilfe des m/e-Verhältnisses die Masse der erzeugten Ionen bestimmen kann. Dadurch kann man erst die Auftrittspotentiale von Bruchstückionen bestimmen.

21712. Gasdruck in der Ionenquelle.

Der Gasdruck in der Ionisierungskammer ist so niedrig, daß nur Reaktionen stattfinden, die durch einfache Zusammenstöße von Elektronen

mit Gasmolekülen hervorgerufen werden. Bei der Messung von Reaktionen mit sehr kleinen differentiellen Wirkungsquerschnitten ist der geringe Gasdruck in der Ionenquelle nachteilig, da diese Reaktionen dann nicht mehr nachgewiesen werden können.

21713. Energie der Stoßelektronen.

Bei Massenspektrometern mit Elektronenstoßionenquellen hat man relativ homogene Elektronenenergien, die man außerdem gut einstellen und messen kann.

2172. Messverfahren für AP-Messungen.

Alle Messverfahren sind Relativmessungen um unerfaßte Fehler auszumerzen. Die Auftrittspotentiale werden aus der Ionenhäufigkeitskurve ermittelt. Es werden die Energiedifferenzen zwischen den Ionenhäufigkeitskurven von Meßsubstanzen und passenden Eichsubstanzen gemessen. Die einzelnen Messverfahren unterscheiden sich durch die Größe der Ionenströme an den Stellen der Elektronenenergiemessung. Die gesuchte Elektronenenergie kann nach 4 wesentlich verschiedenen Ableseverfahren bestimmt werden.

21721. Methode der 1. Abweichung (initial break) (18) = Methode des verschwindenden Ionenstromes (vanishing current) (19).

Es wird die Elektronenenergie bestimmt, bei der die erste merkliche Abweichung der Ionenhäufigkeitskurve von der vorangehenden Richtung auftritt. Die Ablesegenauigkeit wird erhöht durch die Methode der extrapolierten Spannungsdifferenzen (20). Meßgas- und Eichgasionenhäufigkeitskurven werden auf gleiche Steigung reduziert und die Energiedifferenz der beiden Kurven wird auf verschwindenden Ionenstrom extrapoliert.

21722. Methode der Tangentenschnittpunkte (linear intercepts) (22) = Methode der linearen Extrapolation (23).

Aneinandergrenzende gradlinige Teile der Ionenhäufigkeitskurve werden bis zum gemeinsamen Schnittpunkt verlängert. Der Schnittpunkt der Tangenten bestimmt die gesuchte Energie. Die Methode der linearen Extrapolation von Koffel und Lad ist ein Sonderfall des Tangentenverfahrens. Eine Tangente wird durch die Energieachse ersetzt. Dieses Verfahren versagt bei stark gekrümmten Ionenhäufigkeitskurven.

21723. Methode der kritischen Tangente (24).

An eine halblogarithmische Darstellung der Ionenhäufigkeitskurve $\ln I_j = f(E_e)$ wird eine Tangente mit vorgegebener Steigung gezeichnet. Die Steigung der Tangente $n/(n+1) \cdot 1/kT$ hängt ab von der Ionisierungs-

wahrscheinlichkeit $p = (E - E_1)^n$ des Moleküls in der Nähe des Auftrittspotentials. Der Berührungspunkt der Tangente mit der Ionenhäufigkeitskurve gibt die Ionisierungsenergie an. Zur Messung von Auftrittspotentialen wird diese Methode nicht verwendet.

21724. Methode des 1%igen Ionenstromes (25).

Lossing Tickner und Bryce verwenden als Auftrittspotential die Energie, bei der der Ionenstrom 1% seines Wertes bei 50 eV beträgt. Die Ionenströme von Eich- und Meßgas werden bei 50 eV gleich intensiv eingestellt. Über die Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren ist viel geschrieben und gerechnet worden (26) (27) (28) (29). Nach Hagstrum (30) wird zur Zeit die Methode der 1. Abweichung bevorzugt.

2173. Fehler bei AP-Messungen.

21731. Herkunft der Fehler.

Die bei AP-Messungen auftretenden Fehler kann man der Herkunft nach einteilen in subjektive und objektive Fehler. Die subjektiven Fehler werden durch die menschliche experimentelle Unvollkommenheit sowie durch die Auswahl des Meßverfahrens verursacht, während die Ursachen der objektiven Fehler durch das Meßgerät und den Molekülbau bedingt sind.

21732. Wirkung der Fehler.

217321. Verschiebung der Ionenhäufigkeitskurve auf der Energieachse. Die Verschiebung der Kurve wird verursacht durch Kontaktpotentiale, durch die Anfangsenergie der Elektronen, durch den Durchgriff von Ionenziehspannung und Elektronenauffängerspannung, durch die Pusherspannung und durch Wand- und Raumladungen.

217322. Unsicherheit in der Bestimmung des Ionenstromeinsatzes.

Der gekrümmte Beginn der Ionenhäufigkeitskurve entsteht durch die Geschwindigkeitsverteilung der Stoßelektronen, durch den Durchgriff der Ionenziehspannung, durch mangelhafte Sättigung von Elektronen- und Ionenstrom (Raumladung) und durch nichtlineare Anfangsionisierungswahrscheinlichkeit der Meßsubstanzen.

2174. Vermeidung von objektiven Fehlern.

Es gibt 2 Möglichkeiten um objektive Fehlmessungen zu vermeiden. Man kann entweder versuchen, die Ursachen der Fehlmessungen auszumerken (Absolutmessungen), oder man beschränkt sich auf eine Kompensation der Fehler (Relativmessung). In der massenspektrometrischen Praxis der AP-Messungen wird eine Kombination der beiden Verfahren benutzt.

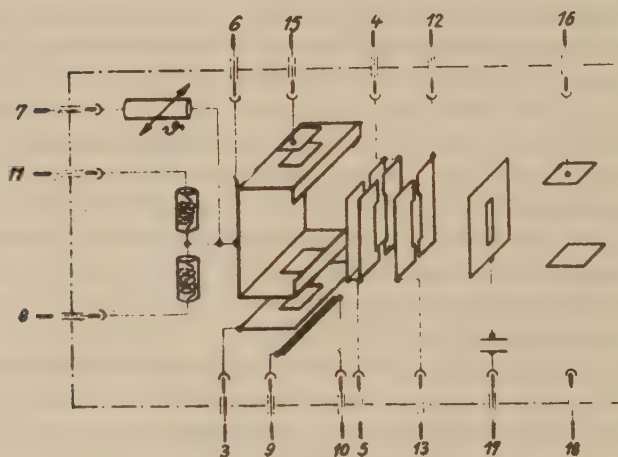
21741. Absolutmessung.

Kontaktpotentiale werden durch die Verwendung gleichmetallischer Elektroden (Vergolden) vermieden. Die Elektronengeschwindigkeitsverteilung kann durch elektrische (31) oder magnetische Ablenkung (32) (33) (31), oder durch Gegenfeldmessungen (34) (35) auf ein kleines Intervall reduziert werden. Der Durchgriff der Ionenziehspannung wird durch Impulsbetrieb beseitigt. Der Elektronenauffänger erhält Ionisierungskastenpotential. Wandladungen bilden sich auf nichtleitenden Oberflächen. Wandbeläge können durch Polierung der Metallteile und durch öfteres Reinigen (Ausheizen) der Ionenquelle vermieden werden.

21742. Relativmessung.

Zur bekannten Auftrittsenergie des Eichstandards wird die Differenz der Auftrittsenergien von Meßsubstanz und Eichsubstanz addiert. Der Eichstandard sollte nach Möglichkeit mit der Meßsubstanz übereinstimmen in der Größe der Ionisierungsenergie, in der Höhe der Massenzahl und im inneren Bau der Moleküle. Ferner sollten die Eichstandards eindeutige, intensive und gut reproduzierbare Auftrittspotentiale liefern.

2175. Schaltung des Massenspektrometers für AP-Messungen.



- 9-10 Glühkatode
- 3 Elektronenlinse
- 6 Ionisierungskasten
- 15 Elektronenauffänger
- 4,5 Ionenziehelektroden
- 12,13 Ionenlinse
- 17 Ionenaustrittsspalt
- 16,18 Justierspannung

Zur Messung von Auftrittspotentialen erhalten die Elektroden folgende Spannungen:

$$\begin{aligned} U(3) &= U(6) & U(9,10) &\leq U(6) \\ U(15) &= U(6) & U(16,18) &< U(6) \text{ für positive Ionen} \\ U(4,5) &= U(6) & U(16,18) &> U(6) \text{ für negative Ionen} \end{aligned}$$

2176. Eichsubstanzen für AP-Messungen.

Eichsubstanzen für AP-Messungen sollen folgende Eigenschaften besitzen:

- 1) Gute Reproduzierbarkeit
- 2) Ausreichende Intensität
- 3) Keine oder geringe kinetische Energie bei dissoziativen Prozessen
- 4) Ähnliche Massen wie die Meßsubstanzen (Massenaustrimmung)
- 5) Ähnliche Auftrittspotentiale wie die Meßsubstanzen

21761. Eichsubstanzen für positive Ionen.

Wegen der Rotations- und Schwingungsfreiheit hat es sich eingebürgert, zur Messung der Auftrittspotentiale positiver Ionen Edelgase als Standard zu verwenden.

21762. Eichsubstanzen für negative Ionen.

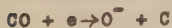
Für kleine Auftrittspotentiale (0-5eV) ist als Eichstandard das Auftrittspotential des Elektroneneinfangprozesses von SF_6 zu empfehlen.



$$A_r [\text{SF}_6^- (\text{SF}_6)] \leq 0,1 \text{ eV} \quad (36)$$

$$A_r [\text{SF}_6^- (\text{SF}_6)] = 0,03 \text{ eV} \quad (37)$$

Für mittlere Energien (5...15eV) ist der Resonanzeinfang in CO bedeutungsvoll:



Literaturwerte:

Autor	$A_r [\text{O}^- (\text{CO})]$	Zitat
Vaughan	$9,5 \pm 0,1 \text{ eV}$	(38)
Tate + Lozier	$9,3 \pm 0,5 \text{ eV}$	(39)

Tate + Smith	9,3eV	(40)
Lozier	9,5 ± 0,1eV	(41)
Lozier	9,5 ± 0,1eV	(42)
Hagstrum + Tate	9,5eV	(43)
Hagstrum + Tate	9,5 ± 0,2eV	(44)
Hagstrum	9,6 ± 0,2	(45)

Mittelwert: $A_r [O^-(CO)] = 9,46 \pm 0,04eV$

Theoretischer Wert: $A_r [O^-(CO)] = D(CO) - EA(O)$

$D(CO) = 11,11eV$ (46)

$EA(O) = 1,45eV$ (47)

$A_r [O^-(CO)] = 9,66eV$ (48)

Als Eichstandard zur Messung höherer Auftrittspotentiale (15...25eV) ist der Paarbildungsprozess beim CO zu empfehlen.

$CO + e \rightarrow C^+ + O^-$

Literaturwerte

Autor	$A_p [O^-(CO)]$	Zitat
Vaughan	22,5 ± 1,0	(38)
Tate + Lozier	22,2 ± 0,5	(39)
Tate + Smith	20,3	(40)
Lozier	20,9 ± 0,1	(41)
Lozier	20,9 ± 0,1	(42)
Hagstrum + Tate	21,0	(43)
Hagstrum + Tate	20,9 ± 0,2	(44)

Mittelwert: $A_p [O^-(CO)] = 21,2 \pm 0,3$

Theoretischer Wert: $A_p [O^-(CO)] = D(CO) + I(C) - EA(O)$

$D(CO) = 11,11eV$ (46)

$I(C) = 11,27eV$

$EA(O) = +1,45eV$ (47)

$A_p [O^-(CO)] = 20,93eV$ (48)

22. Ergebnisse.

221. Absolutbestimmung der Auftrittspotentiale von O^- aus CO.

Zur Eichung der Energieskala des Massenspektrometers wird die bekannte Ionisierungsenergie des CO verwendet $I(CO) = 14,009\text{eV}$ (49).

Die Auswertung erfolgt nach einer abgeänderten Lossing-Tickner-Methode (25).

$$E_o = E(I_{\max}/100) \text{ anstelle von } E_o = E(I_{50}/100).$$

2211. Resonanzeinfang.

$$A_r [O^-(CO)] = 9,27 \quad 9,62 \quad 9,45 \quad 9,30 \quad 9,39 \text{ eV [VIII]}$$

$$\text{Mittelwert: } A_r [O^-(CO)] = 9,41 \pm 0,06\text{eV}$$

2211. Paarbildung.

$$A_p [O^-(CO)] = 20,74 \quad 20,66 \text{ eV [IX]}$$

$$\text{Mittelwert: } A_p [O^-(CO)] = 20,70 \pm 0,04\text{eV}$$

222. Bestimmung der Elektronenaffinität von Cyclopentadienyl.

Das dimerisierte Produkt wurde vor der Messung frisch destilliert und zur Messung wurde die monomere, farblose Substanz verwendet.

Meßverfahren: Methode der 1. Abweichung (18).

2221. Resonanzeinfang.

22211. Auftrittspotential für Resonanzeinfang.

$$A_r [C_5H_5^-(C_5H_6)] = 1,96; 1,76; 1,56; 0,96 \text{ eV [X]}$$

$$\text{Mittelwert: } A_r [C_5H_5^-(C_5H_6)] = 1,6 \pm 0,2 \text{ eV}$$

22212. Dissoziationsenergie von Cyclopentadienyl-H.

Wegen des Fehlens experimenteller Werte, wird die nach der group-orbital-Methode von Franklin und Field (50) bestimmte Dissoziationsenergie $D(C_5H_5 - H) = 63\text{kcal/Mol} = 2,74 \text{ eV/Molekül}$ verwendet.

22213. Elektronenaffinität des Cyclopentadienyl.

$$A(C_5H_5^-) = D(C_5H_5-H) - EA(C_5H_5) + K(C_5H_5^-) + K(H) + X(C_5H_5^-) + X(H)$$

$$K(C_5H_5^-) = ? \quad K(H) = ? \quad X(C_5H_5^-) = ? \quad X(H) = ?$$

$$A_r(C_5H_5^-) \geq D(C_5H_5 - H) - EA(C_5H_5)$$

$$EA(C_5H_5) \geq D(C_5H_5-H) - A_r(C_5H_5^-)$$

$$EA(C_5H_5) \geq 2,7 - 1,6 \pm 0,2 \text{ eV}$$

$$EA(C_5H_5) \geq 1,1 \pm 0,2 \text{ eV}$$

2222. Paarbildung.

22221. Auftrittspotential für Paarbildung.

$$A_p [C_5H_5^-(C_5H_6)] = 15,71 \ 15,01 \ 14,56 \ 17,2 \ 15,7 \ 15,2 \text{ eV [XI]}$$

$$\text{Mittelwert: } A_p [C_5H_5^-(C_5H_6)] = 15,6 \pm 0,4 \text{ eV}$$

22222. Auftrittspotential für Protonen.

$$A_p [H^+(C_5H_6)] = 18,5 \ 17,0 \ 18,0 \ 16,5 \ 16,25 \ 13,75 \ 16,5 \ 15,74 \ 15,49 \text{ eV [XII]}$$

$$\text{Mittelwert: } A_p [H^+(C_5H_6)] = 16,4 \pm 0,5 \text{ eV}$$

22223. Elektronenaffinität des Cyclopentadienyl.

$$A_p (C_5H_5^-) = D(C_5H_5 - H) + I(H) - EA(C_5H_5) = K(H^+) + K(C_5H_5^-) + X(H^+) + X(C_5H_5^-)$$

$$K(H^+) = ? \ K(C_5H_5^-) = ? \ X(H^+) = ? \ X(C_5H_5^-) = ?$$

$$A_p (C_5H_5^-) \geq D(C_5H_5 - H) + I(H) - EA(C_5H_5)$$

$$EA(C_5H_5) \geq D(C_5H_5 - H) + I(H) - A_p (C_5H_5^-)$$

$$D(C_5H_5 - H) = 2,7 \text{ eV}, \ I(H) = 13,6 \text{ eV}$$

$$EA(C_5H_5) \geq 2,7 + 13,6 - 15,6 \pm 0,4 \text{ eV}$$

$$EA(C_5H_5) \geq 0,7 \pm 0,4 \text{ eV}$$

223. Bestimmung der Elektronenaffinität von Indenyl.

2231. Resonanzeinfang.

Auftrittspotentiale für Resonanzeinfang sind nicht meßbar.

2232. Paarbildung.

22321. Auftrittspotential für Indenylanionen.

$$A_p [\text{Indenyl}^-(\text{Inden})] = 12,2 \ 11,95 \ 13,7 \ 12,21 \ 12,71 \ 16,56 \ 14,96 \ 12,96 \ 13,56 \ 13,56 \ 13,31 \text{ eV [XIII]}$$

$$\text{Mittelwert: } A_p [\text{Indenyl}^-(\text{Inden})] = 13,4 \pm 0,4 \text{ eV}$$

22322. Auftrittspotential für Protonen.

$$A_p [H^+(\text{Inden})] = 14,0 \ 14,5 \ 13,0 \ 12,75 \ 12,5 \ 13,5 \ 14,24 \ 14,74 \ 14,49 \text{ eV XIV}$$

$$\text{Mittelwert: } A_p [H^+(\text{Inden})] = 13,7 \pm 0,3 \text{ eV}$$

22323. Dissoziationsenergie von Indenyl-H.

Experimentelle Werte für $D(\text{Indenyl-H})$ sind nicht bekannt. $D(\text{Indenyl-H})$ sollte sich nicht wesentlich von $D(\text{Cyclopentadienyl-H})$ unterscheiden.

Mangels anderer Daten wird daher $D(\text{Cyclopentadienyl-H})$ für

$D(\text{Indenyl-H})$ verwendet.

22324. Elektronenaffinität des Indenyl.

$$A_p (C_9H_7^-) = D(C_9H_7 - H) + I(H) - EA(C_9H_7) + K(H^+) + K(C_9H_7^-) + X(H^+) + X(C_9H_7^-)$$

$$K(H^+) = ? \ D(C_9H_7^-) = ? \ X(H^+) = ? \ X(C_9H_7^-) = ?$$

$$A_p (C_9H_7^-) \geq D(C_9H_7 - H) + I(H) - EA(C_9H_7)$$

$$EA(C_9H_7) \geq D(C_9H_7 - H) + I(H) - A_p(C_9H_7^-)$$

$$EA(C_9H_7) \geq 2,7 + 13,6 - 13,4 \pm 0,4 \text{ eV}$$

$$EA(C_9H_7) \geq 2,9 \pm 0,4 \text{ eV}$$

224. Bestimmung der Elektronenaffinität von Fluorenyl.

2241. Resonanzeinfang.

Resonanzeinfang ist nicht zu beobachten.

2242. Paarbildung.

22421. Auftrittspotentiale für Fluorenylanionen. (Messungen ohne Eintrittsdüse)

$$A_p [\text{Fluorenyl}^-(\text{Fluoren})] = A_p [\text{Indenyl}^-(\text{Inden})] + \Delta E$$

$$\Delta E = 1,0 -1,5 -0,5 -0,75 \ 0,0 \ 0,0 \ 0,5 \text{ eV [XV]}$$

$$\text{Mittelwert: } \Delta E = -0,1 \pm 0,3 \text{ eV}$$

$$A_p [\text{Indenyl}^-(\text{Inden})] = 13,4 \pm 0,4 \text{ eV}$$

$$A_p [\text{Fluorenyl}^-(\text{Fluoren})] = 13,3 \pm 0,7 \text{ eV}$$

22422. Dissoziationsenergie von Fluorenyl-H.

Wegen Unkenntnis des Wertes für $D(\text{Fluorenyl-H})$ wird der Wert für $D(\text{Cyclopentadienyl-H})$ verwendet.

22423. Elektronenaffinität des Fluorenyl.

$$A_p(C_{13}H_{11}^-) = D(C_{13}H_{11} - H) + I(H) - EA(C_{13}H_{11}) + K(H^+) + K(C_{13}H_{11}^-) + X(H^+) + X(C_{13}H_{11}^-)$$

$$K(H^+) = ? \ K(C_{13}H_{11}^-) = ? \ X(H^+) = ? \ X(C_{13}H_{11}^-) = ?$$

$$A_p(C_{13}H_{11}^-) \geq D(C_{13}H_{11}-H) \neq I(H) - EA(C_{13}H_{11})$$

$$EA(C_{13}H_{11}) \geq D(C_{13}H_{11}-H) + I(H) - A_p(C_{13}H_{11}^-)$$

$$EA(C_{13}H_{11}) \geq 2,7 + 13,6 - 13,3 \pm 0,7 \text{ eV}$$

$$EA(C_{13}H_{11}) \geq 3,0 \pm 0,7 \text{ eV}$$

225. Messung der Ionisierungsenergie von Pyrrol.

$$I(\text{Pyrrol}) = 8,84 \ 8,68 \ 8,70 \ 8,98 \ 8,71 \ 8,94 \ 8,84 \ 8,91 \ 8,82 \text{ eV [XVI]}$$

$$\text{Mittelwert: } I(\text{Pyrrol}) = 8,82 \pm 0,04 \text{ eV}$$

226. Messung der Ionisierungsenergie von Indol.

$$I(\text{Indol}) = 8,35 \ 8,39 \ 8,34 \ 8,48 \text{ eV [XVII]}$$

$$\text{Mittelwert: } I(\text{Indol}) = 8,39 \pm 0,03 \text{ eV}$$

227. Messung der Ionisierungsenergie von Carbazol.

$I(\text{Carbazol}) = 8,19 \ 8,30 \ 8,16 \ 8,13 \ 8,38 \text{ eV } [\text{XVIII}]$

Mittelwert: $I(\text{Carbazol}) = 8,23 \pm 0,05 \text{ eV}$

228. Messung der Ionisierungsenergie von Furan.

$I(\text{Furan}) = 8,96 \ 8,77 \ 9,12 \ 8,99 \ 9,25 \ 9,20 \ 9,30 \ 9,24 \text{ eV } [\text{XIX}]$

Mittelwert: $I(\text{Furan}) = 9,10 \pm 0,06 \text{ eV}$

229. Messung der Ionisierungsenergie von Thiophen.

$I(\text{Thiophen}) = 9,27 \ 9,35 \ 9,35 \ 9,31 \text{ eV } [\text{XX}]$

Mittelwert: $I(\text{Thiophen}) = 9,32 \pm 0,06 \text{ eV}$

3. Theoretischer Teil.

31. Quantenmechanische Rechenverfahren.

311. Rechenmethoden der Quantenchemie.

Es gibt zahlreiche Verfahren zur Berechnung von Molekülenergien.

Die bekanntesten Verfahren sind:

3111. MO-Theorie (Hund, Mulliken, Hückel)

3112. Valenzstrukturverfahren (Heitler, London, Slater, Pauling)

3113. Statistisches Atommodell (Thomas, Fermi, Gombasz)

3114. Kastenmodell (Schmidt, Kuhn, Platt)

3115. United-Atom-Modell.

312. MO-Methode.

3121. Verwendung von Korrelationseigenfunktionen.

Prinzipiell kann man Moleküleigenfunktionen für ein Elektron (Einelektroneigenfunktion), oder für mehrere Elektronen (Korrelationsfunktionen) bilden. Korrelationsfunktionen enthalten die Abstände der Elektronen. Bisher gibt es wenig Rechnungen mit Korrelationsfunktionen [Hylleraas (51), Loewdin (52)].

3122. Verwendung von Einelektronen-Moleküleigenfunktionen.

31221. LCAO-Methode Lennard-Jones (54), Hund (55), Mulliken (56), Hückel (57). Bildung von Moleküleigenfunktionen durch Linearkombination von Atomeigenfunktionen.

31222. SCF-MO-Methode.

Verbesserung der MO-Eigenfunktionen durch Iterationsverfahren, C.C.J. Roothaan (53).

31223. Konfigurationswechselwirkung.

MO-Eigenfunktionen mit gleicher Symmetrie und gleicher Multiplizität werden linear zu neuen Moleküleigenfunktionen kombiniert.

3123. Elektronenwechselwirkung.

31231. Explizite Nichtberücksichtigung der Elektronenwechselwirkung (Hückeltheorie).

31232. Explizite Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung (ASMO, Goeppert-Mayer-Sklar).

Zur Rechnung werden antimetrisierte Spinbahnfunktionen verwendet.

Für Systeme mit mehr als einem Elektron ist die Schrödingergleichung

nicht exakt zu lösen wegen der Wechselwirkungsglieder $1/r_{ij}$. Daher wird zunächst die Systemenergie ohne Wechselwirkung berechnet und die Wechselwirkung wird anschließend durch eine Störungsrechnung berücksichtigt.

313. Hückeltheorie.

Die Hückelsche Theorie beschreibt eine LCA-MO-Rechnung ohne explizite Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung zur Berechnung der Eigenwerte ungesättigter und aromatischer Verbindungen. Man nimmt an, daß energetische Änderungen vorwiegend das π -Elektronensystem beeinflussen. Wenn die Wechselwirkungen zwischen π - und σ -Elektronensystem klein sind, kann man π - und σ -Elektronenenergie separieren und es genügt, die Rechnungen auf das π -Elektronensystem zu beschränken. Hückel bestimmt aus Variationsrechnungen die LCAO-Koeffizienten für die energieärmsten Moleküleigenfunktionen bei Vorgabe der Atomeigenfunktionen (np_x -Funktionen). Dabei vernachlässigt er die Austauschintegrale zwischen allen Nichtnachbarfunktionen und berücksichtigt nicht die Nichtorthogonalität der Atomfunktionen. Für die auftretenden Austauschintegrale verwendet er empirische (falsche) Werte.

32. Berechnung von Elektronenaffinitäten und Ionisierungsenergien nach der HMO-Methode.

Anwendung der HMO-Theorie auf isoelektronische Probleme (Anregung) ergibt Energieänderungen in Einheiten des Austauschintegrals. Bei Ionisierung ändert sich auch die Zahl der Coulombintegrale.

321. Berechnung von Elektronenaffinitäten.

Bei HMO-Rechnungen erhält man durch Lösung der Säkulargleichung die Eigenwerte der Molekel. Die Gesamt- π -Elektronen-Energie des Gebildes erhält man durch paarweise Besetzung (Pauliprinzip) der bindenden oder nichtlockernden Energieniveaus. Stabile, negative, einwertige Ionen können sich nur dann bilden, wenn der höchste bindende Zustand einfach besetzt ist, d.h., wenn das neutrale Molekül oder Radikal eine ungerade Zahl von π -Elektronen besitzt. Die Elektronenaffinität in der HMO-Theorie ist dann die Energiedifferenz zwischen Einfach- und Doppelbesetzung des höchsten bindenden Zustandes, also gleich dem Betrage der Energie dieses Zustandes.

3211. Berechnung der Elektronenaffinität des Cyclopentadienyl.

$$D(\text{Cyclopentadienyl}) = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} D_8 & 0 \\ 0 & D_8 \end{vmatrix}$$

$$D_8 = \begin{vmatrix} x\sqrt{2} & 0 \\ \sqrt{2} & x-1 \\ 0 & 1 & x+1 \end{vmatrix} = x^3 + x^2 - 3x - 2 = 0 \rightarrow x_{s1} = -2,00, x_{s2} = -0,62, x_{s3} = 1,62$$

$$D_8 = \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x-1 \end{vmatrix} = x^2 - x - 1 = 0 \quad x_{a1} = -0,62, x_{a2} = 1,62$$

$$x = (\Delta - \epsilon)/B$$

$$\epsilon_1 = \Delta + 2,00B \quad \epsilon_2 = \Delta + 0,62B \quad \epsilon_3 = \Delta + 0,62B \quad \epsilon_4 = \Delta - 1,62B \quad \epsilon_5 = \Delta - 1,62B$$

$$\text{---} \text{---} \epsilon_4, \epsilon_5$$

$$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \epsilon_2, \epsilon_3$$

$$\uparrow \downarrow \epsilon_1$$

$$\begin{aligned} EA(C_5H_5) &= E(C_5H_5) - E(C_5H_5^-) \\ &= 2\epsilon_1 + 2\epsilon_2 + \epsilon_3 - (2\epsilon_1 + 2\epsilon_2 + 2\epsilon_3) \\ &= -\epsilon_3 \end{aligned}$$

$$EA(C_5H_5) = -(\Delta + 0,62B)$$

3212. Berechnung der Elektronenaffinität des Indenyl.

$$D(\text{Indenyl}) = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$

$$D_8 = x^5 + 2x^4 - 4x^3 - 7x^2 + 3x + 4 = 0$$

$$D_8 = x^5 + 2x^4 - 4x^3 - 7x^2 + 3x + 4 = 0$$

$$x_{s1} = -2,32 \quad x_{s2} = -1,54 \quad x_{s3} = -0,73 \quad x_{s4} = 0,90 \quad x_{s5} = 1,69$$

$$D_8 = x^4 - 2x^3 - 2x^2 + 3x + 1 = 0$$

$$x_{a1} = -1,19 \quad x_{a2} = -0,30 \quad x_{a3} = 1,30 \quad x_{a4} = 2,19$$

$$x = (\alpha - \varepsilon) / 8$$

$$\varepsilon_1 = \alpha + 2,238 \quad \varepsilon_2 = \alpha + 1,548 \quad \varepsilon_3 = \alpha + 1,198 \quad \varepsilon_4 = \alpha - 0,738$$

$$\varepsilon_5 = \alpha + 0,308$$

$$\varepsilon_6 = \alpha - 0,908 \quad \varepsilon_7 = \alpha - 1,308 \quad \varepsilon_8 = \alpha - 1,698 \quad \varepsilon_9 = \alpha - 2,198$$

$$\text{-----}\varepsilon_9$$

$$\text{-----}\varepsilon_8$$

$$\text{-----}\varepsilon_7$$

$$\text{-----}\varepsilon_6$$

$$\text{.....}$$

$$-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}-\varepsilon_5$$

$$-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}-\varepsilon_4$$

$$-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}-\varepsilon_3$$

$$-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}-\varepsilon_2$$

$$-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}-\varepsilon_1$$

$$EA(\text{Indenyl}) = E(\text{Indenyl}) - E(\text{Indenyl}^-)$$

$$= 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3 + 2\varepsilon_4 + \varepsilon_5 - (2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3 + 2\varepsilon_4 + 2\varepsilon_5)$$

$$= -\varepsilon_5$$

$$EA(\text{Indenyl}) = -(\alpha + 0,308)$$

3213. Berechnung der Elektronenaffinität von Fluorenyl.

$$D(\text{Fluorenyl}) = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & x \end{vmatrix}$$

$$D_8 = x^7 + x^6 - 8x^5 - 6x^4 + 17x^3 + 9x^2 - 10x - 2 = 0 \sim$$

$$x_{s1} = -2,46 \quad x_{s2} = -1,42 \quad x_{s3} = -1,29 \quad x_{s4} = -0,48 \quad x_{s5} = +0,81 \quad x_{s6} = 1,41 \quad x_{s7} = 2,13$$

$$D_A = x^6 - x^5 - 6x^4 + 4x^3 + 9x^2 - 3x - 4 = 0$$

$$x_{a1} = -1,89 \quad x_{a2} = -1,00 \quad x_{a3} = -0,70 \quad x_{a4} = 1,00 \quad x_{a5} = 1,32 \quad x_{a6} = 2,28$$

$$x = (\alpha - \epsilon) / \beta$$

$$\text{-----} \epsilon_{13} = \alpha - 2,28\beta$$

$$\text{-----} \epsilon_{12} = \alpha - 2,13\beta$$

$$\text{-----} \epsilon_{11} = \alpha - 1,41\beta$$

$$\text{-----} \epsilon_{10} = \alpha - 1,32\beta$$

$$\text{-----} \epsilon_9 = \alpha - 1,00\beta$$

$$\text{-----} \epsilon_8 = \alpha - 0,81\beta$$

$$\text{-----}$$

$$\uparrow \downarrow \text{ (6) } \epsilon_7 = \alpha + 0,18\beta$$

$$\uparrow \downarrow \epsilon_6 = \alpha + 0,70\beta$$

$$\uparrow \downarrow \epsilon_5 = \alpha + 1,00\beta$$

$$\uparrow \downarrow \epsilon_4 = \alpha + 1,29\beta$$

$$\uparrow \downarrow \epsilon_3 = \alpha + 1,42\beta$$

$$\uparrow \downarrow \epsilon_2 = \alpha + 1,89\beta$$

$$\uparrow \downarrow \epsilon_1 = \alpha + 2,46\beta$$

$$\begin{aligned}
 EA(\text{Fluorenyl}) &= E(\text{Fluorenyl}) - E(\text{Fluorenyl}^-) \\
 &= 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3 + 2\varepsilon_4 + 2\varepsilon_5 + 2\varepsilon_6 + \varepsilon_7 - \\
 &\quad (2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3 + 2\varepsilon_4 + 2\varepsilon_5 + 2\varepsilon_6 + 2\varepsilon_7) \\
 &= -\varepsilon_7
 \end{aligned}$$

$$EA(\text{Fluorenyl}) = (\alpha + 0,188)$$

322. Berechnung der Ionisierungsenergien von N-Heterozyklen.

Durch das Heteroatom sollen sich nur die Coulombenergie des Heteroatoms und die Austauschintegrale für die benachbarten Atome ändern.



Diese Änderungen werden in der Whelandschen Näherung berücksichtigt (58).

Pauling + Wheland ändern Coulomb- und Nachbaraustauschintegrale in folgender Weise:

$$\alpha_X = \alpha_C + h_X \beta_{CC} ; \quad \beta_{CX} = k_{CX} \beta_{CC}$$

$$h_X = \text{const}(X_X - X_C) \quad X_X, X_C = \text{Elektronegativitäten}$$

Nach A. Laforge (59) ist $\text{const} = 1$

$$h_X = X_X - X_C$$

Die Meinungen über die Größe von k_{CX} sind unterschiedlich

3221. Berechnung der Ionisierungsenergie von Pyrrol.

$$(\alpha_C - \varepsilon)/\beta = x \quad (\alpha_X - \varepsilon)/\beta = y \quad k_{cn} = k$$

$$D(\text{Pyrrol}) = \begin{vmatrix} y & k & 0 & 0 & k \\ k & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ k & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$

$$D_5 = x^3 + (1 + h)x^2 + (h-1-2k^2)x - (h + 2k^2) = 0$$

$$h_N = X_N - X_C = 3,0 - 2,5 = 0,5 \quad (60),$$

$$k_N = 0,8 \quad (61)$$

$$x_{s1} = -1,95 \quad x_{s2} = -0,76 \quad x_{s3} = 1,20$$

$$D_5 = x^2 - x - 1 = 0$$

$$x_{a1} = -0,62 \quad x_{a2} = 1,62$$

$$x = (\alpha - \varepsilon) / \beta$$

$$\text{-----} \varepsilon_5 = \alpha - 1,62\beta$$

$$\text{-----} \varepsilon_4 = \alpha - 1,20\beta$$

$$\uparrow \downarrow \varepsilon_3 = \alpha + 0,62\beta$$

$$\uparrow \downarrow \varepsilon_2 = \alpha + 0,76\beta$$

$$\uparrow \downarrow \varepsilon_1 = \alpha + 1,95\beta$$

$$I(\text{Pyrrol}) = E(\text{Pyrrol}^+) - E(\text{Pyrrol})$$

$$= 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + \varepsilon_3 - (2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3)$$

$$= -\varepsilon_3$$

$$I(\text{Pyrrol}) = -(\alpha + 0,62\beta)$$

3222. Berechnung der Ionisierungsenergie von Indol.

$$(\alpha_0 - \varepsilon) / \beta = x \quad (\alpha_n - \varepsilon) / \beta = y \quad k_{cn} = k$$

$$D(\text{Indol}) = \begin{vmatrix} y & k & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & k \\ k & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ k & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$

$$y \rightarrow x + h$$

$$D = x^9 + hx^8 - (8 + 2k^2)x^7 - 8hx^6 + (19 + 13k^2)x^5 + (19h + 2k^2)x^4 - (16 + 23k^2)x^3 - (16h + 6k^2)x^2 + (4 + 11k^2)x + 4(h + k^2) = 0$$

$$h_n = 0,5 \quad k_n = 0,8$$

$$x_1 = -2,28 \quad x_2 = -1,54 \quad x_3 = -1,21 \quad x_4 = -0,75 \quad x_5 = -0,44$$

$$x_6 = 0,87 \quad x_7 = 1,18 \quad x_8 = 1,50 \quad x_9 = 2,15$$

$$x = (\alpha - \varepsilon) / \beta$$

$$\text{---} \epsilon_9 = \alpha - 2,158$$

$$\text{---} \epsilon_8 = \alpha - 1,508$$

$$\text{---} \epsilon_7 = \alpha - 1,188$$

$$\text{---} \epsilon_6 = \alpha - 0,878$$

$$\text{+ } \epsilon_5 = \alpha + 0,448$$

$$\text{+ } \epsilon_4 = \alpha + 0,758$$

$$\text{+ } \epsilon_3 = \alpha + 1,218$$

$$\text{+ } \epsilon_2 = \alpha + 1,548$$

$$\text{+ } \epsilon_1 = \alpha + 2,288$$

$$I(\text{Indol}) = E(\text{Indol}^+) - E(\text{Indol})$$

$$= 2\epsilon_1 + 2\epsilon_2 + 2\epsilon_3 + 2\epsilon_4 + \epsilon_5 - (2\epsilon_1 + 2\epsilon_3 + 2\epsilon_4 + 2\epsilon_5 + 2\epsilon_2)$$

$$= -\epsilon_5$$

$$I(\text{Indol}) = -(\alpha + 0,448)$$

3223. Berechnung der Ionisierungsenergie von Carbazol.

$$(\alpha_c - \epsilon)/\beta = x, (\alpha_n - \epsilon)/\beta = y \quad k_{cn} = k$$

$$D(\text{Carbazol}) = \begin{vmatrix} y & k & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & k \\ k & x & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ k & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$

$$D \xrightarrow{C_2} \begin{vmatrix} D_s & 0 \\ 0 & D_s \end{vmatrix}$$

$$D_s = \begin{vmatrix} y & \sqrt{2}k & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2}k & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x+1 \end{vmatrix}$$

$$y = x + h$$

$$D_s = x^7 + (1 + h)x^6 - (6 + 2k^2 - h)x^5 - (4 + 6h + 2k^2)x^4 + (9 - 4h + 8k^2)x^3 + (3 + 9h + 6k^2)x^2 - (4 - 3h + 6k^2)x - (4h + 2k^2) = 0$$

$$h = 0,5 \quad k = 0,8$$

$$x_{s1} = -2,42 \quad x_{s1} = -1,41 \quad x_{s3} = -1,29 \quad x_{s4} = -0,38 \quad x_{s5} = 0,79$$

$$x_{s6} = 1,23 \quad x_{s7} = 1,99$$

$$D_{\bar{a}} = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x-1 \end{vmatrix}$$

$$D_{\bar{a}} = x^6 - x^5 - 6x^4 + 4x^3 + 9x^2 - 3x - 4 = 0$$

$$x_{a1} = -1,89 \quad x_{a2} = -1,00 \quad x_{a3} = -0,70 \quad x_{a5} = 1,00 \quad x_{a5} = 1,32$$

$$x_{a6} = 2,28$$

$$x = (\mathcal{L} - \mathcal{E})/\beta$$

$$\text{----- } \mathcal{E}_{13} = \mathcal{L} - 2,28\beta$$

$$\text{----- } \mathcal{E}_{12} = \mathcal{L} - 1,99\beta$$

$$\text{----- } \mathcal{E}_{11} = \mathcal{L} - 1,32\beta$$

$$\text{----- } \mathcal{E}_{10} = \mathcal{L} - 1,23\beta$$

$$\text{----- } \mathcal{E}_9 = \mathcal{L} - 1,00\beta$$

$$\text{----- } \mathcal{E}_8 = \mathcal{L} - 0,79\beta$$

$$\uparrow \downarrow \varepsilon_7 = \alpha + 0,388$$

$$\uparrow \downarrow \varepsilon_6 = \alpha + 0,708$$

$$\uparrow \downarrow \varepsilon_5 = \alpha + 1,008$$

$$\uparrow \downarrow \varepsilon_4 = \alpha + 1,298$$

$$\uparrow \downarrow \varepsilon_3 = \alpha + 1,418$$

$$\uparrow \downarrow \varepsilon_2 = \alpha + 1,898$$

$$\uparrow \downarrow \varepsilon_1 = \alpha + 2,428$$

$$I(\text{Carbazol}) = E(\text{Carbazol}^+) - E(\text{Carbazol})$$

$$= 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3 + 2\varepsilon_4 + 2\varepsilon_5 + 2\varepsilon_6 + \varepsilon_7) + (2\varepsilon_4 + 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3 + 2\varepsilon_4 + 2\varepsilon_5 + 2\varepsilon_6 + 2\varepsilon_7) \\ = -\varepsilon_7$$

$$I(\text{Carbazol}) = -(\alpha + 0,388)$$

323. Berechnung der Ionisierungsenergien von heterozyklischen Fünfringen. Bei Benutzung des gleichen Rechenverfahrens wie zur Berechnung der Ionisierungsenergien der N-Heterozyklen, bekäme man für die Ionisierungsenergien von Pyrrol, Furan und Thiophen die gleiche Ionisierungsenergie wie für Cyclopentadienyl⁻, da die Energie des jeweils höchsten bindenden Zustandes unabhängig von h ist für $0 < h < \infty$ und für $0 < k - 1 < \infty$. Zur Berechnung der Heterozyklen wird daher das HMO-Verfahren etwas abgewandelt (ähnlich der Thiophenberechnung von Longuet-Higgins) (62). Danach werden dem Heteroatom im neutralen Molekül zwei Atomeigenfunktionen (wie beim Helium) zugeordnet. Die Molekülfunktion des neutralen Moleküls besteht aus einer Linearkombination von 6 Atomeigenfunktionen, während die des positiven Ions aus einer Linearkombination von 5 Atomeigenfunktionen besteht. Dadurch tritt ein neues Austauschintegral B_{xx} zwischen den π -Elektronen des Heteroatoms auf, dessen Wert nach Longuet-Higgins gleich ist dem Austauschintegral B_{cc} zwischen den π -Elektronen benachbarter C-Atome.

Die Anwendung dieses Modells entspricht auch dem spektroskopischen Befund, daß das Termschema von Ionen sich von demjenigen neutraler Moleküle unterscheidet.

Modell für neutrales Molekül:

$$d_x = d_c + h_x \beta_{c-c}$$

$$\beta_{c-x} = k_x \beta_{c-c}$$

$$\beta_{xx} = L_x \beta_{c-c}$$

Abkürzungen: $(d_c - \xi) / \beta_{c-c} = x$

$$(d_x - \xi) / \beta_{c-c} = y$$

$$\beta_{c-x} / \beta_{c-c} = h$$

$$\beta_{xx} / \beta_{c-c} = L$$

$$D(M) = \begin{vmatrix} y & k & 0 & 0 & k & L \\ k & x & 1 & 0 & 0 & k \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ k & 0 & 0 & 1 & x & k \\ L & k & 0 & 0 & k & y \end{vmatrix}$$

$$D(M) \rightarrow \begin{vmatrix} D_s & 0 \\ 0 & D_a \end{vmatrix}$$

$$D_s(M) = \begin{vmatrix} y+L & 2k & 0 \\ 2k & x & 1 \\ 0 & 1 & x+1 \end{vmatrix} = x^3 + (1 + h + L)x^2 + (h + L - 1 - 4k^2)x - (h + L + 4k^2) = 0$$

$$D_a(M) = \begin{vmatrix} y-L & 0 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x-1 \end{vmatrix} = x^3 + (h - 1 - L)x^2 + (L - h - 1)x + (L - h) = 0$$

Modell für positives Ion:

$$d_x = d_c + h_x \beta_{cc}$$

$$\beta_{cx} = k_x \beta_{cc}$$

Abkürzungen: $(d_x - \xi) / \beta_{cc} = y$

$$(d_c - \xi) / \beta_{cc} = x$$

$$\beta_{cx} / \beta_{cc} = k$$

$$D(M^+) = \begin{vmatrix} y & k & 0 & 0 & k \\ k & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ k & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$

$$D(M^+) = \begin{vmatrix} D_s(M^+) & 0 \\ 0 & D_a(M^+) \end{vmatrix}$$

$$D_s(M^+) = \begin{vmatrix} x+h & 2k & 0 \\ 2k & x & 1 \\ 0 & 1 & x+1 \end{vmatrix} = x^3 + (1+h)x^2 + (h-1-2k^2)x - (h+2k^2) = 0$$

$$D_a(M^+) = \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x-1 \end{vmatrix} = x^2 - x - 1 = 0$$

Für die auftretenden Parameter h, k, L werden folgende Größen benutzt:

$$h_x = X_x - X_c$$

$$k_x = k_{ox} \text{ (Einfachbindung)}$$

$$L_x = 1,0$$

3231. Berechnung der Ionisierungsenergie von Pyrrol.

$$I(\text{Pyrrol}) = E(\text{Pyrrol}^+) - E(\text{Pyrrol})$$

$$h_n = X_n - X_c = 3,0 - 2,5 = 0,5 \quad (60)$$

$$k_n = 0,8 \quad (61)$$

$$L_n = 1,0$$

$$D_s(\text{Pyrrol}^+) = x^3 + 1,50x^2 - 1,78x - 1,78 = 0$$

$$x_{s1} = -1,95 \quad x_{s2} = -0,76 \quad x_{s3} = 1,21$$

$$D_a(\text{Pyrrol}^+) = x^2 - x - 1 = 0$$

$$x_{a1} = -0,62 \quad x_{a2} = 1,62$$

$$x = (\alpha - \epsilon) / \beta$$

$$\epsilon_5 = \alpha - 1,62\beta$$

$$\epsilon_4 = \alpha - 1,21\beta$$

$$\uparrow \quad \downarrow \quad \xi_3 = \alpha + 0,62\beta$$

$$\uparrow \quad \downarrow \quad \xi_2 = \alpha + 0,76\beta$$

$$\uparrow \quad \downarrow \quad \xi_1 = \alpha + 1,95\beta$$

$$\begin{aligned} E(\text{Pyrrol}^+) &= 2\xi_1 + 2\xi_2 + \xi_3 \\ &= 2(\alpha + 1,95\beta) + 2(\alpha + 0,76\beta) + (\alpha + 0,62\beta) \end{aligned}$$

$$|E(\text{Pyrrol}^+) = 5\alpha + 6,04\beta|$$

$$D_s(\text{Pyrrol}) = x^3 + 2,50x^2 - 2,06x - 4,06 = 0$$

$$x_{s1} = -2,70 \quad x_{s2} = -1,12 \quad x_{s3} = 1,33$$

$$D_a(\text{Pyrrol}) = x^3 - 1,50x^2 - 0,50x + 0,50 = 0$$

$$x_{a1} = -0,62 \quad x_{a2} = 0,50 \quad x_{a3} = 1,62$$

$$x = (\alpha - \xi)/\beta$$

$$\quad \quad \quad \xi_6 = \alpha - 1,62\beta$$

$$\quad \quad \quad \xi_5 = \alpha - 1,33\beta$$

$$\quad \quad \quad \xi_4 = \alpha - 0,50\beta$$

$$\uparrow \quad \downarrow \quad \xi_3 = \alpha + 0,62\beta$$

$$\uparrow \quad \downarrow \quad \xi_2 = \alpha + 1,13\beta$$

$$\uparrow \quad \downarrow \quad \xi_1 = \alpha + 2,70\beta$$

$$\begin{aligned} E(\text{Pyrrol}) &= 2(\xi_1 + \xi_2 + \xi_3) \\ &= 2(\alpha + 2,70\beta + \alpha + 1,13\beta + \alpha + 0,62\beta) \end{aligned}$$

$$|E(\text{Pyrrol}) = 6\alpha + 8,90\beta|$$

$$\begin{aligned} I(\text{Pyrrol}) &= E(\text{Pyrrol}^+) - E(\text{Pyrrol}) \\ &= 5\alpha + 6,04\beta - (6\alpha + 8,90\beta) \end{aligned}$$

$$|I(\text{Pyrrol}) = -(\alpha + 2,86\beta)|$$

3232. Berechnung der Ionisierungsenergie von Furan.

$$h_o = 1,0 \quad (60) \quad k_o = 0,8 \quad (63) \quad L_o = 1,0$$

$$D_s(\text{Furan}^+) = x^3 + 2x^2 - 1,28x - 2,28 = 0$$

$$x_{s1} = -2,09 \quad x_{s2} = -1,00 \quad x_{s3} = 1,09$$

$$D_a(\text{Furan}^+) = x^2 - x - 1 = 0 \quad x_{a1} = -0,62 \quad x_{a2} = 1,62$$

$$x = (\alpha - \xi)/\beta$$

$$\text{-----} \xi_5 = \alpha - 1,62\beta$$

$$\text{-----} \xi_4 = \alpha - 1,09\beta$$

$$\text{-----}$$

$$\uparrow \text{-----} \xi_3 = \alpha + 0,62\beta$$

$$\uparrow \downarrow \xi_2 = \alpha + 1,00\beta$$

$$\uparrow \downarrow \xi_1 = \alpha + 2,09\beta$$

$$E(\text{Furan}^+) = 2\xi_1 + 2\xi_2 + \xi_3$$

$$= 2(\alpha + 2,09\beta) + 2(\alpha + 1,00\beta) + \alpha + 0,62\beta$$

$$|E(\text{Furan}^+) = 5\alpha + 6,80\beta|$$

$$E(\text{Furan})$$

$$D_g(\text{Furan}) = x^3 + 3x^2 - 1,56x - 4,56 = 0 \sim$$

$$x_{g1} = -3,02 \quad x_{g2} = -1,22 \quad x_{g3} = 1,24$$

$$D_a(\text{Furan}) = x^3 - x^2 - x = 0 \sim x_{a1} = -0,62 \quad x_{a2} = 0,00 \quad x_{a3} = 1,62$$

$$x = (\alpha - \xi)/\beta$$

$$\text{-----} \xi_6 = \alpha - 1,62\beta$$

$$\text{-----} \xi_5 = \alpha - 1,24\beta$$

$$\text{-----} \xi_4 = \alpha - 0,00\beta$$

$$\text{-----}$$

$$\uparrow \downarrow \xi_3 = \alpha + 0,62\beta$$

$$\uparrow \downarrow \xi_2 = \alpha + 1,22\beta$$

$$\uparrow \downarrow \xi_1 = \alpha + 3,02\beta$$

$$E(\text{Furan}) = 2\xi_1 + 2\xi_2 + 2\xi_3$$

$$= 2(\alpha + 3,02\beta) + 2(\alpha + 1,22\beta) + 2(\alpha + 0,62\beta)$$

$$|E(\text{Furan}) = 6\alpha + 9,72\beta|$$

$$I(\text{Furan}) = E(\text{Furan}^+) - E(\text{Furan})$$

$$= 5\alpha + 6,80\beta - (6\alpha + 9,72\beta)$$

$$|I(\text{Furan}) = -(\alpha + 2,92\beta)|$$

3233. Berechnung der Ionisierungsenergie von Thiophen.

$$h_s = 0,0 \quad (60) \quad k_s = 1,0 \quad (64) \quad L_s = 1,0 \quad (62)$$

$$E(\text{Thiophen}^+)$$

$$D_s(\text{Thiophen}^+) = x^3 + x^2 - 3x - 2 = 0 \quad x_{s1} = -2,00$$

$$x_{s2} = -0,62 \quad x_{s3} = 1,62$$

$$D_a(\text{Thiophen}^+) = x^2 - x - 1 = 0 \quad x_{a1} = -0,62 \quad x_{a2} = 1,62$$

$$x = (\alpha - \xi) / \beta$$

$$\text{-----} \quad \xi_4 = \xi_5 = \alpha - 1,62\beta$$

$$\uparrow \downarrow \quad \uparrow \quad \xi_2 = \xi_3 = \alpha + 0,62\beta$$

$$\uparrow \downarrow \quad \xi_1 = \alpha + 2,00\beta$$

$$E(\text{Thiophen}^+) = 2\xi_1 + 2\xi_2 + \xi_3$$

$$= 2(\alpha + 2,00\beta) + 2(\alpha + 0,62\beta) + \alpha + 0,62\beta$$

$$\boxed{E(\text{Thiophen}^+) = 5\alpha + 5,86\beta}$$

$$E(\text{Thiophen})$$

$$D_s(\text{Thiophen}) = x^3 + 2x^2 - 4x - 5 = 0 \quad x_{s1} = -2,79 \quad x_{s2} = -1,00$$

$$x_{s3} = 1,79$$

$$D_a(\text{Thiophen}) = x^3 - 2x^2 + 1 = 0 \quad x_{a1} = -0,62 \quad x_{a2} = 1,00$$

$$x_{a3} = 1,62$$

$$x = (\alpha - \xi) / \beta$$

$$\text{-----} \quad \xi_6 = \alpha - 1,79\beta$$

$$\text{-----} \quad \xi_5 = \alpha - 1,62\beta$$

$$\text{-----} \quad \xi_4 = \alpha - 1,00\beta$$

$$\text{-----} \quad \xi_3 = \alpha + 0,62\beta$$

$$\text{-----} \quad \xi_2 = \alpha + 1,00\beta$$

$$\text{-----} \quad \xi_1 = \alpha + 2,79\beta$$

$$E(\text{Thiophen}) = 2(\xi_1 + \xi_2 + \xi_3)$$

$$= 2(\alpha + 2,79\beta + \alpha + 1,00\beta + \alpha + 0,62\beta)$$

$$E(\text{Thiophen}) = 6\alpha + 8,82\beta$$

$$I(\text{Thiophen})$$

$$I(\text{Thiophen}) = E(\text{Thiophen}^+) - E(\text{Thiophen}) = 5\alpha + 5,86\beta - (6\alpha + 8,82\beta)$$

$$\boxed{I(\text{Thiophen}) = -(\alpha + 2,96\beta)}$$

33. Absolutberechnung der Elektronenaffinität des Cyclopentadienyl nach Goeppert-Mayer-Sklar.

Das Rechenverfahren nach Goeppert-Mayer-Sklar ist eine SCF-AS-MO-Methode, die nur die Energie des π -Elektronensystems berücksichtigt. Die Energie der Rumpfelektronen und die Wechselwirkung zwischen Rumpfelektronen und π -Elektronen werden vernachlässigt.

331. Bestimmung der Molekülintegrale.

3311. Bildung der Moleküleigenfunktionen.

Aus den $2p\pi$ -Atomeigenfunktionen φ_k der 5 Kohlenstoffatome $k = 1, \dots, 5$ werden nach der LCAO-Methode 5 Einelektronenmoleküleigenfunktionen gebildet.

$$\phi_l = 1/\sqrt{5} \sum_k c_{lk} \varphi_k \text{ mit } c_{lk} = \exp(2\pi i k l / 5) \quad l = 0, \pm 1, \pm 2$$

Die Moleküleigenfunktionen sind Produktfunktionen aus den einfach oder doppelt besetzten Einelektroneneigenfunktionen

$$\Psi \sim \prod_v (\phi X)_v \quad (\phi X)_v = \phi(v) X(v) \quad v = 1, \dots, n$$

n = Anzahl der π -Elektronen) $X(v)$ = Spinfunktion

Durch Bildung der Slaterdeterminanten erhält man die antimetrischen Moleküleigenfunktionen.

$$\Psi = 1/\sqrt{n!} \sum (-1)^P P \Psi$$

3312. Energie des Radikals.

Nach Definition (Vorzeichen) ist die Elektronenaffinität des Cyclopentadienyl:

$$EA(C_5H_5) = E(C_5H_5) - E(C_5H_5^-)$$

$$E(C_5H_5) = \int \Psi^*(C_5H_5) H(C_5H_5) \Psi(C_5H_5) d\tau$$

Wegen der ungeraden π -Elektronenzahl und wegen der Entartung der Einelektronenfunktionen ϕ_1 und ϕ_{-1} gibt es 4 entartete antimetrische Molekülfunktionen für Cyclopentadienyl:

$$\begin{aligned}
 \Psi_1 &= 1/\sqrt{5!} \sum (-1)^P \Psi_1 & \Psi_1 &= \phi_0(1) \alpha(1) \phi_0(2) \beta(2) \phi_1(3) \alpha(3) \phi_1 \\
 & & & (4) \beta(4) \phi_{-1}(5) \alpha(5) \\
 \Psi_2 &= 1/\sqrt{5!} \sum (-1)^P \Psi_2 & \Psi_2 &= \phi_0(1) \alpha(1) \phi_0(2) \beta(2) \phi_{-1}(3) \alpha(3) \phi_{-1} \\
 & & & (4) \beta(4) \phi_1(5) \alpha(5) \\
 \Psi_3 &= 1/\sqrt{5!} \sum (-1)^P \Psi_3 & \Psi_3 &= \phi_0(1) \alpha(1) \phi_0(2) \beta(2) \phi_1(3) \alpha(3) \phi_1 \\
 & & & (4) \beta(4) \phi_{-1}(5) \beta(5) \\
 \Psi_4 &= 1/\sqrt{5!} \sum (-1)^P \Psi_4 & \Psi_4 &= \phi_0(1) \alpha(1) \phi_0(2) \beta(2) \phi_{-1}(3) \alpha(3) \phi_{-1} \\
 & & & (4) \beta(4) \phi_1(5) \beta(5)
 \end{aligned}$$

$E(C_5H_5)$ erhält man aus einer Säkulardeterminanten 4. Grades.

$$\begin{vmatrix}
 H_{11} - \Delta_{11}^E & H_{12} - \Delta_{12}^E & H_{13} - \Delta_{13}^E & H_{14} - \Delta_{14}^E \\
 H_{21} - \Delta_{21}^E & H_{22} - \Delta_{22}^E & H_{23} - \Delta_{23}^E & H_{24} - \Delta_{24}^E \\
 H_{31} - \Delta_{31}^E & H_{32} - \Delta_{32}^E & H_{33} - \Delta_{33}^E & H_{34} - \Delta_{34}^E \\
 H_{41} - \Delta_{41}^E & H_{42} - \Delta_{42}^E & H_{43} - \Delta_{43}^E & H_{44} - \Delta_{44}^E
 \end{vmatrix} = 0$$

Wegen der Orthogonalität der Spineigenfunktionen gilt:

$$H_{mn} = \Delta_{mn} = 0 \text{ für } \sum m_s(m) + \sum m_s(n)$$

Man erhält 2 Säkulardeterminanten 2. Grades:

$$\begin{vmatrix}
 H_{11} - \Delta_{11}^E & H_{12} - \Delta_{12}^E \\
 H_{21} - \Delta_{21}^E & H_{22} - \Delta_{22}^E
 \end{vmatrix} = 0 \text{ und } \begin{vmatrix}
 H_{33} - \Delta_{33}^E & H_{34} - \Delta_{34}^E \\
 H_{43} - \Delta_{43}^E & H_{44} - \Delta_{44}^E
 \end{vmatrix} = 0$$

$$H_{mn} = \int \Psi_m^* H \Psi_n d\tau$$

Der Gesamthamiltonoperator besteht aus dem Hamiltonoperator des ungestörten Problems und dem Störungsoperator:

$$H = H^0 + H^1 \quad H_{mn} = H_{mn}^0 + H_{mn}^1$$

Die Energie des ungestörten Problems ist die Summe der π -Elektronenenergien. Der Störungsoperator ist $1/r_{ij}$.

$$H^0 = \sum_i H_i^0 \quad H^1 = \sum_{i,j} 1/r_{ij}$$

$$H_{mn} = \int \Psi_m^* \sum_i H_i^0 \Psi_n d\tau + \int \Psi_m^* \sum_{i,j} 1/r_{ij} \Psi_n d\tau$$

$$\Delta_{mn} = \int \Psi_m^* \Psi_n d\tau$$

Wegen der Orthogonalität und der Normierung der Moleküleigenfunktionen gilt:

- 1) $H_{mn}^0 = 0$ für $m \neq n$
- 2) $H_{mm}^0 = \int \psi_m^* H^0 \psi_m d\tau$
- 3) $H_{mn}^1 = \sum (-1)^P \int \psi_m^* H^1 P \psi_n d\tau = 0$ wenn sich die Produktfunktionen in mehr als 2 Molekülfunktionen unterscheiden
- 4) $\Delta_{mn} = \delta_{mn}$ (Kroneckersymbol)

mit den Abkürzungen

$$\xi_1(i) = \int \phi_1^*(i) H^0(i) \phi_1(i) d\tau \text{ und}$$

$i_{11,1,1,1,1,1} = \int \phi_1^*(i) \phi_1^*(j) 1/r_{ij} \phi_{1,1,1}(i) \phi_{1,1,1}(j) d\tau$ (Wechselwirkungsintegrale) erhält man für die Glieder der Säkular determinanten folgende Terme:

$$H_{11} = 2\xi_0 + 2\xi_1 + \xi_{-1} + i_{0000} + 4i_{0101} + 2i_{0-10-1} + i_{1111} + 2i_{1-11-1} - 2i_{0110} - i_{0-1-10} - i_{1-1-11}$$

$$H_{22} = 2\xi_0 + 2\xi_{-1} + \xi_1 + i_{0000} + 2i_{0101} + 4i_{0-10-1} + 2i_{11-11} + i_{-1-1-1-1} - 2i_{0110} - 2i_{0-1-10} - i_{-111-1}$$

$$H_{33} = 2\xi_0 + 2\xi_1 + \xi_{-1} + i_{0000} + 4i_{0101} + 2i_{0-10-1} + i_{1111} + 2i_{1-11-1} - 2i_{0110} - i_{0-1-10} - i_{1-1-11}$$

$$H_{44} = 2\xi_0 + 2\xi_{-1} + \xi_1 + i_{0000} + 2i_{0101} + 4i_{0-10-1} + 2i_{11-11} + i_{-1-1-1-1} - i_{0110} - 2i_{0-1-10} - i_{-111-1}$$

$$H_{12} = -2i_{010-1} - i_{111-1} - i_{1-1-1-1} + i_{01-10}$$

$$H_{21} = -2i_{0-101} - i_{-1-1-11} - i_{-1111} + i_{0-110}$$

$$H_{34} = -2i_{010-1} - i_{11-11} - i_{1-1-1-1} + i_{01-10}$$

$$H_{43} = -2i_{0-101} - i_{-1-11-1} - i_{-1111} + i_{0-110}$$

$$\Delta_{11} = \Delta_{22} = \Delta_{33} = \Delta_{44} = 1$$

$$\Delta_{12} = \Delta_{21} = \Delta_{34} = \Delta_{43} = 0$$

Unter Berücksichtigung von $\phi_1 = \phi_{-1}$ sind folgende Integrale gleich:

$$\xi_{-1} = \xi_1$$

$$i_{0-10-1} = i_{0101}$$

$$i_{1-11-1} = i_{-11-11} = i_{-1-1-1-1} = i_{1111}$$

$$i_{0-1-10} = i_{0110}$$

$$i_{-111-1} = i_{1-1-11}$$

$$i_{0-101} = i_{010-1} = i_{0-110} = i_{01-10} = 0$$

$$i_{-1-1-11} = i_{-1-11-1} = i_{-1-1-1-1} = i_{11-11} = i_{111-1} = 0$$

Mit den Umbenennungen

$$\int \phi_1^*(i) \phi_1^*(j) 1/r_{ij} \phi_1(i) \phi_1(j) d\tau = J_{11, 11}, \text{ (Coulombintegral) und}$$

$$\int \phi_1^*(i) \phi_1^*(j) 1/r_{ij} \phi_1(i) \phi_1(j) d\tau = A_{11, 1, 1}, \text{ (Austauschintegral)}$$

sind die Integrale der Säkular determinanten:

$$H_{11} = H_{22} = H_{33} = H_{44} = 2E_0 + 3E_1 + J_{0000} + 6J_{0101} + 3J_{1111} \\ - 3A_{0110} - A_{1-1-11}$$

$$H_{12} = H_{21} = H_{34} = H_{43} = 0$$

$$\Delta_{11} = \Delta_{22} = \Delta_{33} = \Delta_{44} = 1$$

$$\Delta_{12} = \Delta_{21} = \Delta_{34} = \Delta_{43} = 0$$

Man erhält die Säkulargleichungen:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \Delta_{11}E & H_{12} - \Delta_{22}E \\ H_{21} - \Delta_{21}E & H_{22} - \Delta_{22}E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} H_{11} - E & 0 \\ 0 & H_{11} - E \end{vmatrix} = 0 \leadsto E_1 = H_{11}$$

$$\begin{vmatrix} H_{33} - \Delta_{33}E & H_{34} - \Delta_{34}E \\ H_{43} - \Delta_{43}E & H_{44} - \Delta_{44}E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} H_{11} - E & 0 \\ 0 & H_{11} - E \end{vmatrix} = 0 \leadsto E_2 = H_{11}$$

Da sich die verschiedenen Moleküleigenfunktionen nur im Spin unterscheiden und Spin-Bahn-Wechselwirkungen nicht berücksichtigt sind, ist eine Aufhebung der Entartung nicht zu erwarten.

$$E(C_5H_5) = 2E_0 + 3E_1 + J_{0000} + 6J_{0101} + 3J_{1111} - 3A_{0110} - A_{1-1-11}$$

3313. Energie des negativen Ions.

$$E(C_5H_5^-) = \int \Psi^*(C_5H_5^-) H(C_5H_5^-) \Psi(C_5H_5^-) d\tau$$

$$\Psi(C_5H_5^-) = 1/\sqrt{6!} \sum_P (-1)^P P \Psi(C_5H_5^-)$$

$$\Psi(C_5H_5^-) = \phi_0(1) \alpha(1) \phi_0(2) \beta(2) \phi_1(3) \alpha(3) \phi_1(4) \beta(4) \phi_{-1}(5) \alpha(5) \phi_{-1}(6) \beta(6)$$

$$H = H^0 + H^1 \quad H^0 = \sum_i H_i^0 \quad H^1 = \sum_{ij} 1/r_{ij}$$

$$E(C_5H_5^-) = 2E_0 + 4E_1 + \delta_{0000} + 8\delta_{0101} + 6\delta_{1111} - 4\alpha_{0110} - 2\alpha_{1-1-11}$$

332. Rückführung der Molekülintegrale auf Atomintegrale.

3321. Bestimmung der Normierungskonstanten $\bar{\epsilon}_1$.

$$\int \phi_1^* \phi_1 d\tau = 1$$

$$\phi_1 = 1/\sqrt{5\bar{\epsilon}_1} \cdot \sum_k \exp(2\pi i k l/5) \cdot \varphi_k \quad \phi_1^* = \phi_{-1}$$

$$1/5\bar{\epsilon}_1 \int \sum_k \exp(-2\pi i k l/5) \cdot \varphi_k \exp(2\pi i k l/5) \varphi_k d\tau = 1$$

$$\bar{\epsilon}_1 = \int \varphi_k^2 d\tau + (e^{2\pi i l/5} + e^{-2\pi i l/5}) \int \varphi_k \varphi_{k+1} d\tau + (e^{4\pi i l/5} + e^{-4\pi i l/5}) \int \varphi_k \varphi_{k+2} d\tau$$

$$\bar{\epsilon}_1 = 1 + 2\cos 2\pi l/5 \cdot S_{12} + 2\cos 4\pi l/5 \cdot S_{13}$$

$$S_{12} = \int \varphi_1 \varphi_2 d\tau \quad S_{13} = \int \varphi_1 \varphi_3 d\tau \quad S_{ij} = \text{Überlappungsintegrale}$$

3322. Bestimmung der Elektronenenergie ohne Wechselwirkung.

$$E_1(i) = \int \phi_1^*(i) H_1^0 \phi_1(i) d\tau$$

$$\phi_1(i) = 1/\sqrt{5\bar{\epsilon}_1} \sum_k e^{2\pi i k l/5} \varphi_k(i) d\tau \quad \phi_1^*(i) = \phi_{-1}(i)$$

$$E_1(i) = 1/5\bar{\epsilon}_1 \cdot \int \sum_k e^{-2\pi i k l/5} \varphi_k(i) H_1^0 \sum_k e^{2\pi i k l/5} \varphi_k(i) d\tau$$

Durch Multiplikation der beiden Summen erhält man:

$$E_1(i) = 1/5\bar{\epsilon}_1 \left[\int \varphi_k(i) H_1^0 \varphi_k(i) d\tau + (e^{2\pi i l/5} + e^{-2\pi i l/5}) \int \varphi_k(i) H_1^0 \varphi_{k+1}(i) d\tau + (e^{4\pi i l/5} + e^{-4\pi i l/5}) \int \varphi_k(i) H_1^0 \varphi_{k+2}(i) d\tau \right]$$

Die imaginären Anteile der komplexen LCAO-Faktoren verschwinden bei Zerlegung.

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_1(i) = 1/6_1 \left[\int \varphi_k(i) H_i^0 \varphi_k(i) d\tau + 2\cos 2\pi 1/5 \cdot \int \varphi_k(i) H_i^0 \varphi_{k+1}(i) d\tau \right. \\ \left. + 2\cos 4\pi 1/5 \cdot \int \varphi_k(i) H_i^0 \varphi_{k+2}(i) d\tau \right] \end{aligned}$$

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit kann man setzen

$$\varphi_k = \varphi_1 \quad \varphi_{k+1} = \varphi_2 \quad \varphi_{k+2} = \varphi_3$$

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_1(i) = 1/6_1 \left[\int \varphi_1(i) H_i^0 \varphi_1(i) d\tau + 2\cos 2\pi 1/5 \cdot \int \varphi_1(i) H_i^0 \varphi_2(i) d\tau \right. \\ \left. + 2\cos 4\pi 1/5 \cdot \int \varphi_1(i) H_i^0 \varphi_3(i) d\tau \right] \end{aligned}$$

Die π -Elektronen bewegen sich im Potentialfeld der 5 einfach ionisierten Kohlenstoffatome.

Der störungsfreie Hamiltonoperator für ein π -Elektron ist

$$H_i^0 = T(i) + V(i)$$

$V(i)$ ist die Summe der Potentialanteile, die von den einzelnen Kohlenstoffionen herrühren:

$$V(i) = \sum_k V_k(i)$$

$$H_i^0 = T(i) + \sum_k V_k(i) \quad (\text{Goeppert-Mayer-Sklar-Potential})$$

Mit dieser Annahme ist die Elektronenenergie:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_1(i) = 1/6_1 \left\{ \int \varphi_1(i) [T(i) + \sum_k V_k(i)] \varphi_1(i) d\tau \right. \\ \left. + 2\cos 2\pi 1/5 \cdot \int \varphi_1(i) [T(i) + \sum_k V_k(i)] \varphi_2(i) d\tau \right. \\ \left. + 2\cos 4\pi 1/5 \cdot \int \varphi_1(i) [T(i) + \sum_k V_k(i)] \varphi_3(i) d\tau \right\} \\ [T(i) + V_k(i)] \varphi_k(i) = W_{2p}(i) \varphi_k(i) \end{aligned}$$

W_{2p} = Energie eines π -Elektrons im Grundzustand (sp^3) des Kohlenstoffatoms.

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_1(i) = 1/6_1 \left\{ W_{2p}(i) + \int \varphi_1(i) [V_2(i) + V_3(i) + V_4(i) + V_5(i)] \varphi_1(i) d\tau \right. \\ \left. + 2\cos 2\pi 1/5 \cdot \int \varphi_1(i) [S_{12} W_{2p}(i) + (V_1(i) + V_3(i) + V_4(i) + V_5(i)) \varphi_2(i) d\tau] \right. \\ \left. + 2\cos 4\pi 1/5 \cdot \int \varphi_1(i) [S_{13} W_{2p}(i) + (V_1(i) + V_2(i) + V_4(i) + V_5(i)) \varphi_3(i) d\tau] \right\} \end{aligned}$$

$$1 + 2\cos 2\pi 1/5 \cdot S_{12} + 2\cos 4\pi 1/5 \cdot S_{13} = 6_1$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(i) = & W_{2p}(i) + 1/6_1 \left\{ \int \varphi_1(i) (\varphi_2(i) + \varphi_3(i) + \varphi_4(i) + \varphi_5(i)) \varphi_1(i) d\tau \right. \\ & + 2 \cos 2\pi/5 \cdot \left[\int \varphi_1(i) (\varphi_1(i) + \varphi_3(i) + \varphi_4(i) + \varphi_5(i)) \varphi_2(i) d\tau \right. \\ & \left. \left. + 2 \cos 4\pi/5 \cdot \left[\int \varphi_1(i) (\varphi_1(i) + \varphi_2(i) + \varphi_4(i) + \varphi_5(i)) \varphi_3(i) d\tau \right] \right] \right\} \end{aligned}$$

Das Potential $V_k(i)$ wird als das Potential eines neutralen Kohlenstoffatoms $v_k(i)$, vermindert um das Abstosungspotential des Elektrons j im Zustand φ_k angesehen.

$$V_k(i) = v_k(i) - \int 1/r_{ij} \cdot \varphi_k^2(j) d\tau$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(i) = & W_{2p}(i) + 1/6_1 \left\{ \int v_2(i) \varphi_1(i) \varphi_1(i) d\tau - \int \varphi_1(i) \varphi_1(i) 1/r_{ij} \varphi_2(j) \varphi_2(j) d\tau \right. \\ & + \int v_3(i) \varphi_1(i) \varphi_1(i) d\tau - \int \varphi_1(i) \varphi_1(i) 1/r_{ij} \varphi_3(j) \varphi_3(j) d\tau \\ & + \int v_4(i) \varphi_1(i) \varphi_1(i) d\tau - \int \varphi_1(i) \varphi_1(i) 1/r_{ij} \varphi_4(j) \varphi_4(j) d\tau \\ & + \int v_5(i) \varphi_1(i) \varphi_1(i) d\tau - \int \varphi_1(i) \varphi_1(i) 1/r_{ij} \varphi_5(j) \varphi_5(j) d\tau \\ & + 2 \cos 2\pi/5 \left[\int v_1(i) \varphi_1(i) \varphi_2(i) d\tau - \int \varphi_1(i) \varphi_2(i) 1/r_{ij} \varphi_1(j) \varphi_1(j) d\tau \right. \\ & \quad + \int v_3(i) \varphi_1(i) \varphi_2(i) d\tau - \int \varphi_1(i) \varphi_2(i) 1/r_{ij} \varphi_3(j) \varphi_3(j) d\tau \\ & \quad + \int v_4(i) \varphi_1(i) \varphi_2(i) d\tau - \int \varphi_1(i) \varphi_2(i) 1/r_{ij} \varphi_4(j) \varphi_4(j) d\tau \\ & \quad \left. + \int v_5(i) \varphi_1(i) \varphi_2(i) d\tau - \int \varphi_1(i) \varphi_2(i) 1/r_{ij} \varphi_5(j) \varphi_5(j) d\tau \right] \\ & + 2 \cos 4\pi/5 \left[\int v_1(i) \varphi_1(i) \varphi_3(i) d\tau - \int \varphi_1(i) \varphi_3(i) 1/r_{ij} \varphi_1(j) \varphi_1(j) d\tau \right. \\ & \quad + \int v_2(i) \varphi_1(i) \varphi_3(i) d\tau - \int \varphi_1(i) \varphi_3(i) 1/r_{ij} \varphi_2(j) \varphi_2(j) d\tau \\ & \quad + \int v_4(i) \varphi_1(i) \varphi_3(i) d\tau - \int \varphi_1(i) \varphi_3(i) 1/r_{ij} \varphi_4(j) \varphi_4(j) d\tau \\ & \quad \left. + \int v_5(i) \varphi_1(i) \varphi_3(i) d\tau - \int \varphi_1(i) \varphi_3(i) 1/r_{ij} \varphi_5(j) \varphi_5(j) d\tau \right] \left. \right\} \end{aligned}$$

Durch Verwendung der Abkürzungen

$$\int v_k(i) \varphi_1(i) \varphi_m(i) d\tau = (k,lm) \text{ und}$$

$$\int \varphi_k(i) \varphi_1(i) 1/r_{ij} \varphi_m(j) \varphi_n(j) d\tau = (kl/mn)$$

sowie durch zyklische Vertauschungen erhält man:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(i) = & W_{2p}(i) + 2/6_1 \left\{ (1;22) - (11/22) + (1;33) - (11/33) \right. \\ & + \cos 2\pi/5 \left[(1;12) - (11/12) + (1;23) - (11/23) \right. \\ & \quad \left. + (1;34) - (11/34) + (1;23) - (11/23) \right] \\ & + \cos 4\pi/5 \left[(1;13) - (11/13) + (1;25) - (11/25) \right. \\ & \quad \left. + (1;24) - (11/24) + (1;24) - (11/24) \right] \left. \right\} \end{aligned}$$

3323. Bestimmung der Wechselwirkungsintegrale.

33231. Bestimmung von γ_{0000} .

$$\gamma_{0000} = \int \phi_0^*(i) \phi_0^*(j) 1/r_{ij} \phi_0(i) \phi_0(j) d\tau$$

$$\begin{aligned} \gamma_{0000} = 1/5 \zeta_0 \{ & (11/11) \text{ Einzentrenintegral} \\ & + 2[(11/22) + (11/33)] \quad (\text{Coulombintegrale}) \\ & + 8[(11/12) + (11/13)] \quad (\text{Ionenintegrale}) \\ & + 4[(12/12) + (13/13)] \quad (\text{Austauschintegrale}) \\ & + 8[(11/23) + (11/24)] \quad (\text{Dreizentrenintegrale}) \\ & + 4[(11/25) + (11/34)] \quad " \\ & + 16[(12/13) + (12/14)] \quad " \\ & + 8[(12/15) + (13/14)] \quad " \\ & + 8[(12/34) + (14/23) + (13/24)] \} \quad (\text{Vierzentrenintegrale}) \end{aligned}$$

33232. Bestimmung von γ_{0101} .

$$\gamma_{0101} = \int \phi_0^*(i) \phi_1^*(j) 1/r_{ij} \phi_0(i) \phi_1(j) d\tau$$

$$\begin{aligned} \gamma_{0101} = 1/5 \zeta_0 \zeta_1 \{ & (11/11) \\ & + 2[(11/12) + (11/33)] \\ & + 4[(11/12)(1 + \cos 2\pi/5) + (11/13)(1 + \cos 4\pi/5)] \\ & + 4[(12/12)\cos 2\pi/5 + (13/13)\cos 4\pi/5] \\ & + 4[(11/23)(1 + \cos 2\pi/5) + (11/24)(1 + \cos 4\pi/5)] \\ & + 2[(11/25)(1 + \cos 4\pi/5) + (11/34)(1 + \cos 2\pi/5)] \\ & + 8[(12/13) + (12/14)(\cos 2\pi/5 + \cos 4\pi/5)] \\ & + 8[(12/15)\cos 2\pi/5 + (13/14)\cos 4\pi/5] \\ & + 4[2(12/34)\cos 2\pi/5 + (12/35)(\cos 2\pi/5 \\ & \quad + \cos 4\pi/5) + 2(13/24)\cos 4\pi/5] \} \end{aligned}$$

33233. Bestimmung von γ_{1111} .

$$\gamma_{1111} = \int \phi_1^*(i) \phi_1^*(j) 1/r_{ij} \phi_1(i) \phi_1(j) d\tau$$

$$\gamma_{1111} = 1/\zeta_1^2 \{ (11/11) + 2[(11/22) + (11/33)]$$

$$\begin{aligned}
 & + 8 \left[(11/12) \cos 2 \pi / 5 + (11/13) \cos 4 \pi / 5 \right] \\
 & + 2 \left[(12/12) (1 + \cos 4 \pi / 5) + (13/13) (1 + \cos 2 \pi / 5) \right] \\
 & + 8 \left[(11/23) \cos 2 \pi / 5 + (11/24) \cos 4 \pi / 5 \right] \\
 & + 4 \left[(11/25) \cos 4 \pi / 5 + (11/34) \cos 2 \pi / 5 \right] \\
 & + 8 \left[((12/13) + (12/14)) (\cos 2 \pi / 5 + \cos 4 \pi / 5) \right] \\
 & + 4 \left[(12/15) (1 + \cos 4 \pi / 5) + (13/14) (1 + \cos 2 \pi / 5) \right] \\
 & + 4 \left[(12/34) (1 + \cos 4 \pi / 5) + (14/23) (\cos 2 \pi / 5 + \cos 4 \pi / 5) \right. \\
 & \quad \left. + (13/24) (1 + \cos 2 \pi / 5) \right] \}
 \end{aligned}$$

33234. Bestimmung von α_{0110} .

$$\alpha_{0110} = \int \phi_0^*(i) \phi_1^*(j) 1/r_{ij} \phi_1(i) \phi_0(j) d\tau$$

$$\begin{aligned}
 \alpha_{0110} = 1/5 \epsilon_0 \epsilon_{-1} \{ (11/11) \\
 & + 2 \left[(11/22) \cos 2 \pi / 5 + (11/33) \cos 4 \pi / 5 \right] \\
 & + 4 \left[(11/12) (1 + \cos 2 \pi / 5) + (11/13) (1 + \cos 4 \pi / 5) \right] \\
 & + 2 \left[(12/12) (1 + \cos 2 \pi / 5) + (13/13) (1 + \cos 4 \pi / 5) \right] \\
 & + 4 \left[((11/23) + (11/24)) (\cos 2 \pi / 5 + \cos 4 \pi / 5) \right] \\
 & + 4 \left[(11/25) \cos 2 \pi / 5 + (11/34) \cos 4 \pi / 5 \right] \\
 & + 4 \left[(12/13) (1 + 2 \cos 2 \pi / 5 + \cos 4 \pi / 5) \right. \\
 & \quad \left. + (12/14) (1 + \cos 2 \pi / 5 + 2 \cos 4 \pi / 5) \right] \\
 & + 2 \left[(12/15) (1 + 2 \cos 2 \pi / 5 + \cos 4 \pi / 5) \right. \\
 & \quad \left. + (13/14) (1 + \cos 2 \pi / 5 + 2 \cos 4 \pi / 5) \right] \\
 & + 2 \left[(12/34) (\cos 2 \pi / 5 + 3 \cos 4 \pi / 5) + 2 (14/23) \right. \\
 & \quad \left. (\cos 2 \pi / 5 + \cos 4 \pi / 5) + (13/24) (3 \cos 2 \pi / 5 + \cos 4 \pi / 5) \right] \}
 \end{aligned}$$

33235. Bestimmung von α_{1-1-11} .

$$\alpha_{1-1-11} = \int \phi_1^*(i) \phi_{-1}^*(j) 1/r_{ij} \phi_{-1}(i) \phi_1(j) d\tau$$

$$\begin{aligned}
 \alpha_{1-1-11} = 1/\epsilon_0 \epsilon_{-1} \{ (11/11) \\
 & + 2 \left[(11/22) \cos 4 \pi / 5 + (11/33) \cos 2 \pi / 5 \right] \\
 & + 8 \left[(11/12) \cos 2 \pi / 5 + (11/13) \cos 4 \pi / 5 \right] \\
 & + 4 \left[(12/12) + (13/13) \right] \\
 & + 8 \left[(11/23) \cos 4 \pi / 5 + (11/24) \cos 2 \pi / 5 \right] \\
 & + 4 \left[(11/25) + (11/34) \right] \\
 & + 16 \left[(12/13) \cos 2 \pi / 5 + (12/14) \cos 4 \pi / 5 \right] \\
 & + 8 \left[(12/15) \cos 4 \pi / 5 + (13/14) \cos 2 \pi / 5 \right] \\
 & + 8 \left[(12/34) \cos 2 \pi / 5 + (14/23) + (13/24) \cos 4 \pi / 5 \right] \}
 \end{aligned}$$

3324. Bestimmung der Drei- und Vierzentrenintegrale.

Durch das Mullikensche Approximationsverfahren (65) werden die Drei- und Vierzentrenintegrale auf Ein- und Zweizentrenintegrale zurückgeführt.

$$\begin{aligned}(\varphi_k \varphi_l / \varphi_m \varphi_n) &\approx 1/4 (\varphi_k \varphi_l) (\varphi_m \varphi_n) [(\varphi_k \varphi_k / \varphi_m \varphi_m) + (\varphi_k \varphi_k / \varphi_n \varphi_n) \\&\quad + (\varphi_l \varphi_l / \varphi_m \varphi_m) + (\varphi_l \varphi_l / \varphi_n \varphi_n)] \\&= 1/4 \cdot S_{kl} S_{mn} (C_{km} + C_{kn} + C_{lm} + C_{ln})\end{aligned}$$

S = atomares Überlappingsintegral, C = atomares Coulombintegral.

$$(\varphi_k : \varphi_l \varphi_m) \approx 1/2 (\varphi_l \varphi_m) [(\varphi_k : \varphi_l \varphi_l) + (\varphi_k : \varphi_m \varphi_m)] = 1/2 \cdot S_{lm} (Q_{kl} + Q_{km})$$

S = Überlappingsintegral, Q = Durchdringungsintegral

$$(11/23) = 1/4 \cdot S_{11} S_{23} (C_{12} + C_{13} + C_{12} + C_{13}) = 1/2 \cdot S_{12} (C_{12} + C_{13})$$

$$(11/24) = 1/4 \cdot S_{11} S_{24} (C_{12} + C_{14} + C_{12} + C_{14}) = 1/2 \cdot S_{13} (C_{12} + C_{13})$$

$$(11/25) = 1/4 \cdot S_{11} S_{25} (C_{12} + C_{15} + C_{12} + C_{15}) = S_{13} C_{12}$$

$$(11/34) = 1/4 \cdot S_{11} S_{34} (C_{13} + C_{14} + C_{13} + C_{14}) = S_{12} C_{13}$$

$$(12/13) = 1/4 \cdot S_{12} S_{13} (C_{11} + C_{13} + C_{21} + C_{23}) = 1/4 \cdot S_{12} S_{13} (C_{11} + 2C_{12} + C_{13})$$

$$(12/14) = 1/4 \cdot S_{12} S_{13} (C_{11} + C_{14} + C_{21} + C_{24}) = 1/4 \cdot S_{12} S_{13} (C_{11} + C_{12} + 2C_{13})$$

$$(12/15) = 1/4 \cdot S_{12} S_{15} (C_{11} + C_{15} + C_{21} + C_{25}) = 1/4 \cdot S_{12}^2 (C_{11} + 2C_{12} + C_{13})$$

$$(12/34) = 1/4 \cdot S_{12} S_{34} (C_{13} + C_{14} + C_{23} + C_{24}) = 1/4 \cdot S_{12}^2 (C_{12} + 3C_{13})$$

$$(13/14) = 1/4 \cdot S_{13} S_{14} (C_{11} + C_{14} + C_{31} + C_{34}) = 1/4 \cdot S_{13}^2 (C_{11} + C_{12} + 2C_{13})$$

$$(13/24) = 1/4 \cdot S_{13} S_{24} (C_{12} + C_{14} + C_{32} + C_{34}) = 1/4 \cdot S_{13}^2 (3C_{12} + C_{13})$$

$$(14/23) = 1/4 \cdot S_{14} S_{23} (C_{12} + C_{13} + C_{42} + C_{43}) = 1/2 \cdot S_{12} S_{13} (C_{12} + C_{13})$$

$$(1:22) = Q_{12}$$

$$(1:33) = Q_{13}$$

$$(1:12) = R_{12}$$

$$(1:13) = R_{13}$$

$$(1:23) = 1/2 \cdot S_{23} (Q_{12} + Q_{13}) = 1/2 \cdot S_{12} (Q_{12} + Q_{13})$$

$$(1:24) = 1/2 \cdot S_{24} (Q_{12} + Q_{14}) = 1/2 \cdot S_{13} (Q_{12} + Q_{13})$$

$$(1:25) = 1/2 \cdot S_{25} (Q_{12} + Q_{15}) = S_{13} Q_{12}$$

$$(1:34) = 1/2 \cdot S_{34} (Q_{13} + Q_{14}) = S_{12} Q_{13}$$

Q_{kl} - Coulombdurchdringungsintegrale

R_{kl} - Austauschdurchdringungsintegrale

333. Numerische Auswertung der Atomintegrale.

3331. Atomabstände des Cyclopentadienyl und Elektronenenergie des Kohlenstoffgrundzustandes.

Die Form des Cyclopentadienyl wird als regelmäßiges Fünfeck angenommen. Als Seitenlänge wird die mittlere Seitenlänge des Cyclopentadiens verwendet.

$$R_{12} = 1/5 \sum_k R_{k,k+1} = 1/5(1,46 + 2 \cdot 1,35 + 2 \cdot 1,53) = 1,444 \text{ \AA} \quad (66)$$

$$R_{13} = R_{12} \sin 108^\circ / \sin 36^\circ = 1,444 \cdot 0,95106 / 0,58779 = 2,336 \text{ \AA}$$

$$W_{2p}(C) = -11,27 \text{ eV} = -0,4146 \text{ e}^2/a_0 \quad (67)$$

3332. Bestimmung der effektiven Kernladungszahlen der C-Atome.

Nach Slater (68) erhält man für das neutrale Kohlenstoffatom und für das einfach negativ ionisierende Kohlenstoffatom die folgenden effektiven Kernladungszahlen:

$$Z^*(C) = 6 - \sigma(C) = 6 - (2 \cdot 0,85 + 3 \cdot 0,35) = 6 - 2,75 = 3,25$$

$$Z^*(C^-) = 6 - \sigma(C^-) = 6 - (2 \cdot 0,85 + 4 \cdot 0,35) = 6 - 3,10 = 2,90$$

Mit diesen Werten ergeben sich die mittleren effektiven Kernladungszahlen der C-Atome im Cyclopentadienyl und im Cyclopentadienylanion zu

$$Z^*[C(C_5H_5)] = 3,25$$

$$Z^*[C(C_5H_5^-)] = 1/5 [4Z^*(C) + Z^*(C^-)] = 1/5(4 \cdot 3,25 + 2,90) = 3,18$$

3333. Bestimmung der Integralparameter.

Aus den Atomabständen und den effektiven Kernladungszahlen bekommt man die Parameter $\alpha = RZ^*/2a_0$ und $\rho = RZ^*/a_0$ zur Berechnung der Atomintegrale (a_0 = Bohrscher Atomradius).

$$\alpha(1,444; 3,25) = 4,4341$$

$$\alpha(2,336; 3,25) = 7,1743$$

$$\rho(1,444; 3,25) = 8,8681$$

$$\rho(2,336; 3,25) = 14,3486$$

$$\alpha(1,444; 3,18) = 4,3386$$

$$\alpha(2,336; 3,18) = 7,0198$$

$$\rho(1,444; 3,18) = 8,6771$$

$$\rho(2,336; 3,18) = 14,0396$$

3334. Integraltabelle.

Alle auftretenden Integrale sind tabelliert bei Goepfert-Mayer-Sklar (69), Parr + Crawford (70), Preuß (71), Parr (72), Sklar + Lyddane (73).

Bezeichnung	I(3,25)	I(3,18)	Erläuterung
S_{12}	0,2276	0,2406	Überlappungsintegral
S_{13}	0,0397	0,0453	"
G_0	1,5346	1,5718	Normierungskonstante
G_1	1,0765	1,0754	"
(11/11)	$0,6360e^2/a_0$	$0,6223e^2/a_0$	Coulombintegral
(11/22)	0,3244 "	0,3230 "	"
(11/33)	0,2145 "	0,2143 "	"
(11/12)	0,1066 "	0,1116 "	Ionenintegral
(11/13)	0,0146 "	0,0165 "	"
(12/12)	0,0266 "	0,0296 "	Austauschintegral
(13/13)	0,0006 "	0,0009 "	"
(11/23)	0,0613 "	0,0646 "	$1/2 S_{12}(C_{12} + C_{13})$
(11/24)	$0,0107e^2/a_0$	$0,0122e^2/a_0$	$1/2 S_{13}(C_{12} + C_{13})$
(11/25)	0,0129 "	0,0146 "	$S_{13}C_{12}$
(11/34)	0,0488 "	0,0516 "	$S_{12}C_{13}$
(12/13)	0,0034 "	0,0040 "	$1/4 S_{12}S_{13}(C_{11} + 2C_{12} + C_{13})$
(12/14)	0,0031 "	0,0037 "	$1/4 S_{12}S_{13}(C_{11} + C_{12} + 2C_{13})$
(12/15)	0,0194 "	0,0215 "	$1/4 S_{12}^2(C_{11} + 2C_{12} + C_{13})$
(12/34)	0,0125 "	0,0140 "	$1/4 S_{12}^2(C_{12} + 3C_{13})$
(12/35)	0,0024 "	0,0029 "	$1/2 S_{12}S_{13}(C_{12} + C_{13})$
(13/14)	0,0005 "	0,0007 "	$1/4 S_{13}^2(C_{11} + C_{12} + 2C_{13})$
(13/24)	0,0005 "	0,0006 "	$1/4 S_{13}^2(3C_{12} + C_{13})$
(14/23)	0,0024 "	0,0029 "	$1/2 S_{12}S_{13}(C_{12} + C_{13})$

Bezeichnung	I(3,25)	I(3,18)	Erläuterung
(1:22)	-0,0258 "	-0,0276 "	Coulombdurchdringungsintegral
(1:33)	-0,0007 "	-0,0009 "	"
(1:12)	-0,0596 "	-0,0626 "	Austauschdurchdringungs- integral
(1:13)	-0,0029 "	-0,0034 "	"
(1:23)	-0,0030 "	-0,0034 "	$-1/2 \cdot S_{12}(Q_{12} + Q_{13})$
(1:24)	-0,0005 "	-0,0006 "	$-1/2 \cdot S_{13}(Q_{12} + Q_{13})$
(1:25)	-0,0010 "	-0,0013 "	$-S_{13}Q_{12}$
(1:34)	-0,0002 "	-0,0002 "	$-S_{12}Q_{13}$
J_{0000}^-	0,3398 "	0,3371 "	Molekülcoulombintegral
J_{0101}^-	0,3410 "	0,3382 "	"
J_{1111}^-	0,3441 "	0,3415 "	"
α_{0110}	0,0996 "	0,0997 "	Molekülaustauschintegral
α_{1-1-11}	0,0515 "	0,0498 "	"
ε_0	-1,6697 "	-1,6733 "	Elektronenenergie
ε_1	-1,5815 "	-1,5788 "	"

334. Elektronenaffinität des Cyclopentadienyl.

3341. Gleiche effektive Kernladungszahl für Radikal und Ion.

$$Z^*[\text{C}(\text{C}_5\text{H}_5)] = Z^*[\text{C}(\text{C}_5\text{H}_5^-)] = 3,25$$

$$\text{EA}(\text{C}_5\text{H}_5) = E_{3,25}(\text{C}_5\text{H}_5) - E_{3,25}(\text{C}_5\text{H}_5^-)$$

$$E_{3,25}(\text{C}_5\text{H}_5) = 2\varepsilon_0(3,25) + 3\varepsilon_1(3,25) + \gamma_{0000}(3,25) + 6\gamma_{0101}(3,25) + 3\gamma_{1111}(3,25) - 3\alpha_{0110}(3,25) - \alpha_{1-1-11}(3,25)$$

$$E_{3,25}(\text{C}_5\text{H}_5^-) = 2\varepsilon_0(3,25) + 4\varepsilon_1(3,25) + \gamma_{0000}(3,25) + 8\gamma_{0101}(3,25) + 6\gamma_{1111}(3,25) - 4\alpha_{0110}(3,25) - 2\alpha_{1-1-11}(3,25)$$

$$\text{EA}(\text{C}_5\text{H}_5) = -\varepsilon_1(3,25) - 2\gamma_{0101}(3,25) - 3\gamma_{1111}(3,25) + \alpha_{0110}(3,25) + \alpha_{1-1-11}(3,25)$$

$$\text{EA}(\text{C}_5\text{H}_5) = (1,5815 - 2 \cdot 0,3410 - 3 \cdot 0,3441 + 0,0996 + 0,0515)e^2/a_0$$

$$\boxed{\text{EA}(\text{C}_5\text{H}_5) = 0,0183e^2/a_0 = 0,50 \text{ eV}}$$

3342. Verschiedene effektive Kernladungszahlen für Radikal und Ion.

$$Z^*[\text{C}(\text{C}_5\text{H}_5)] = 3,25$$

$$Z^*[\text{C}(\text{C}_5\text{H}_5^-)] = 3,18$$

$$\text{EA}(\text{C}_5\text{H}_5) = E_{3,25}(\text{C}_5\text{H}_5) - E_{3,18}(\text{C}_5\text{H}_5^-)$$

$$\begin{aligned} \text{EA}(\text{C}_5\text{H}_5) = & 2\varepsilon_0(3,25) + 3\varepsilon_1(3,25) + \gamma_{0000}(3,25) + 6\gamma_{0101}(3,25) + 3\gamma_{1111}(3,25) - 3\alpha_{0110}(3,25) - \alpha_{1-1-11}(3,25) \\ & - [2\varepsilon_0(3,18) + 4\varepsilon_1(3,18) + \gamma_{0000}(3,18) + 8\gamma_{0101}(3,18) + 6\gamma_{1111}(3,18) - 4\alpha_{0110}(3,18) - 2\alpha_{1-1-11}(3,18)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{EA}(\text{C}_5\text{H}_5) = & 2(-1,6697 + 3(-1,5815) + 0,3398 + 6 \cdot 0,3410 + 3 \cdot 0,3441 - 3 \cdot 0,0996 - 0,0515) \\ & - [2(-1,6733) + 4(-1,5788) + 0,3371 + 8 \cdot 0,3382 + 6 \cdot 0,3415 - 4 \cdot 0,0977 - 2 \cdot 0,0498] \end{aligned}$$

$$\boxed{\text{EA}(\text{C}_5\text{H}_5) = 0,0444e^2/a_0 = 1,21 \text{ eV}}$$

4. Vergleich zwischen gemessenen Energien, berechneten Energien und Literaturwerten.

41. Vergleich zwischen Experiment und Theorie.

411. Elektronenaffinitäten.

Substanz	EA gem.	Δ EA gem.	EA ger.	Δ EA ger.	Δ EA ger.
Cyclopentadienyl	0,7(1,1)eV	(2,2eV) (0,4eV)	-(Δ +0,628)	0,328	-0,96eV
Indenyl	(2,9eV)		-(Δ +0,308)		
Fluorenyl	(3,0eV)		-(Δ +0,188)		

412. Ionisierungsenergien von N-Heterozyklen.

Substanz	I gem.	Δ I gem.	I ger.	Δ I ger.	Δ I ger.
Pyrrrol	8,82eV	-0,43eV -0,16eV	-(Δ +0,628)	0,188	-0,54eV
Indol	8,39eV		-(Δ +0,448)		
Carbazol	8,23eV		-(Δ +0,388)		

413. Ionisierungsenergien der Fünferheterozyklen.

Substanz	I gem.	Δ I gem.	I ger.	Δ I ger.	Δ I ger.
Pyrrrol	8,82eV	0,28eV 0,22eV	-(Δ +2,868)	-0,068	0,18eV
Furan	9,10eV		-(Δ +2,928)		
Thiophen	9,32eV		-(Δ +2,968)		

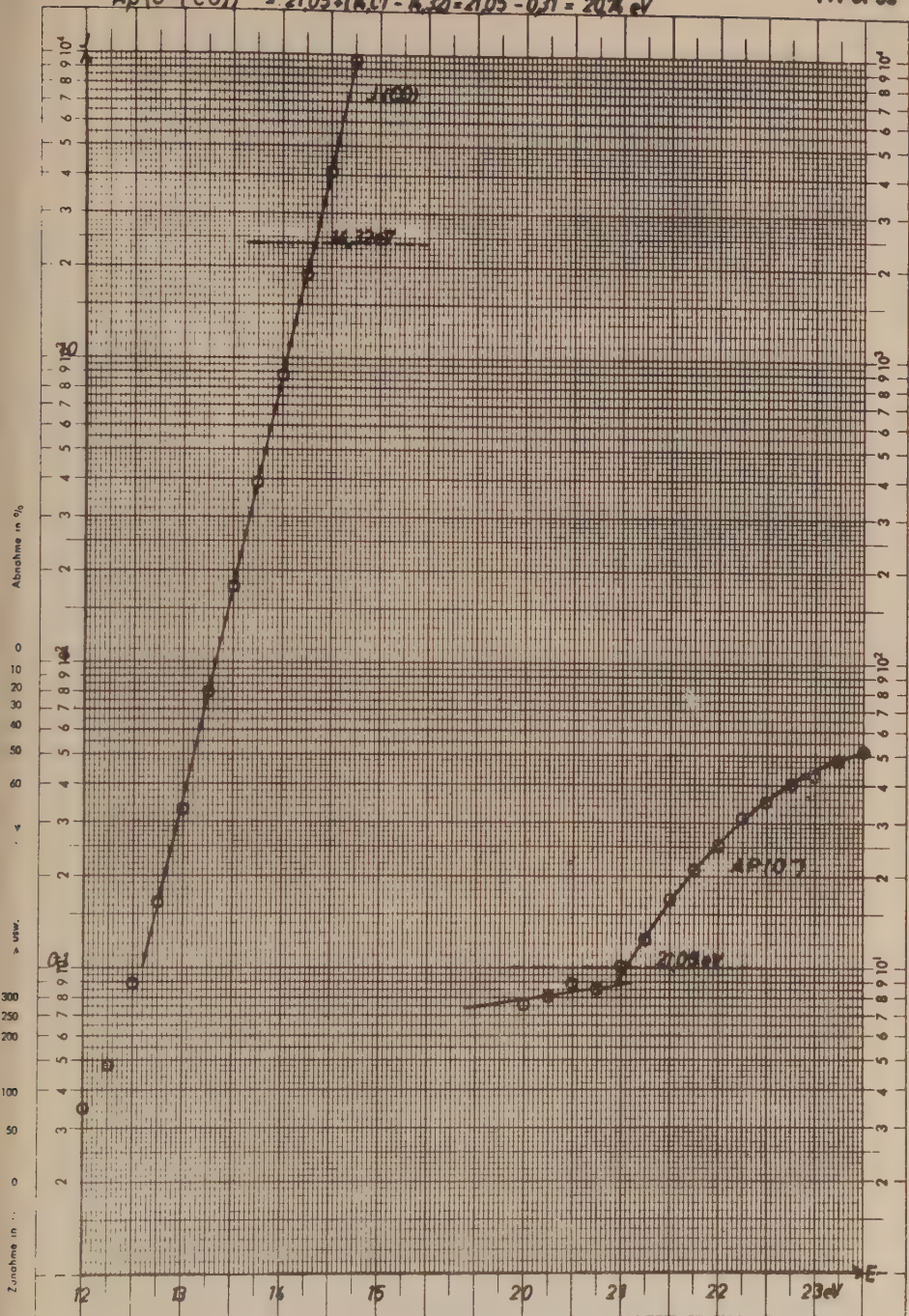
42. Literaturwerte für Ionisierungsenergien.

Substanz	Ionisierungsenergie	Autor	Zitat
Pyrrrol	8,95eV	Price + Walsh	(74)
"	8,97eV	Omura, Baba, Higashi	(75)
"	9,2eV	J. Hissel	(76)
"	9,03eV	Kogoro Maeda	(77)

Substanz	Ionisierungsenergie	Autor	Zitat
Furan	9,06eV	Price + Walsh	(74)
"	9,00eV	Omura, Baba, Higashi	(75)
"	9,5eV	J. Hissel	(76)
"	9,10 $\pm$ 0,01eV	Morrison	(78)
"	9,05 $\pm$ 0,02eV	"	(78)
"	8,94eV	Kogoro Maeda	(77)
"	8,89eV	K. Watanabe	(79)
Thiophen	8,95eV	Price + Walsh	(74)
"	9,10 $\pm$ 0,2eV	Morrison + Nicholson	(80)
"	10,0 eV	J. Hissel	(76)
"	9,10 eV	Omura, Baba, Higashi	(75)
"	9,34 eV	Kogoro Maeda	(77)

$$Ap(O^-(CO)) = 21,05 + (K_1 C) - K_2 = 21,05 - 0,31 = 20,74 \text{ eV}$$

17. 9. 59



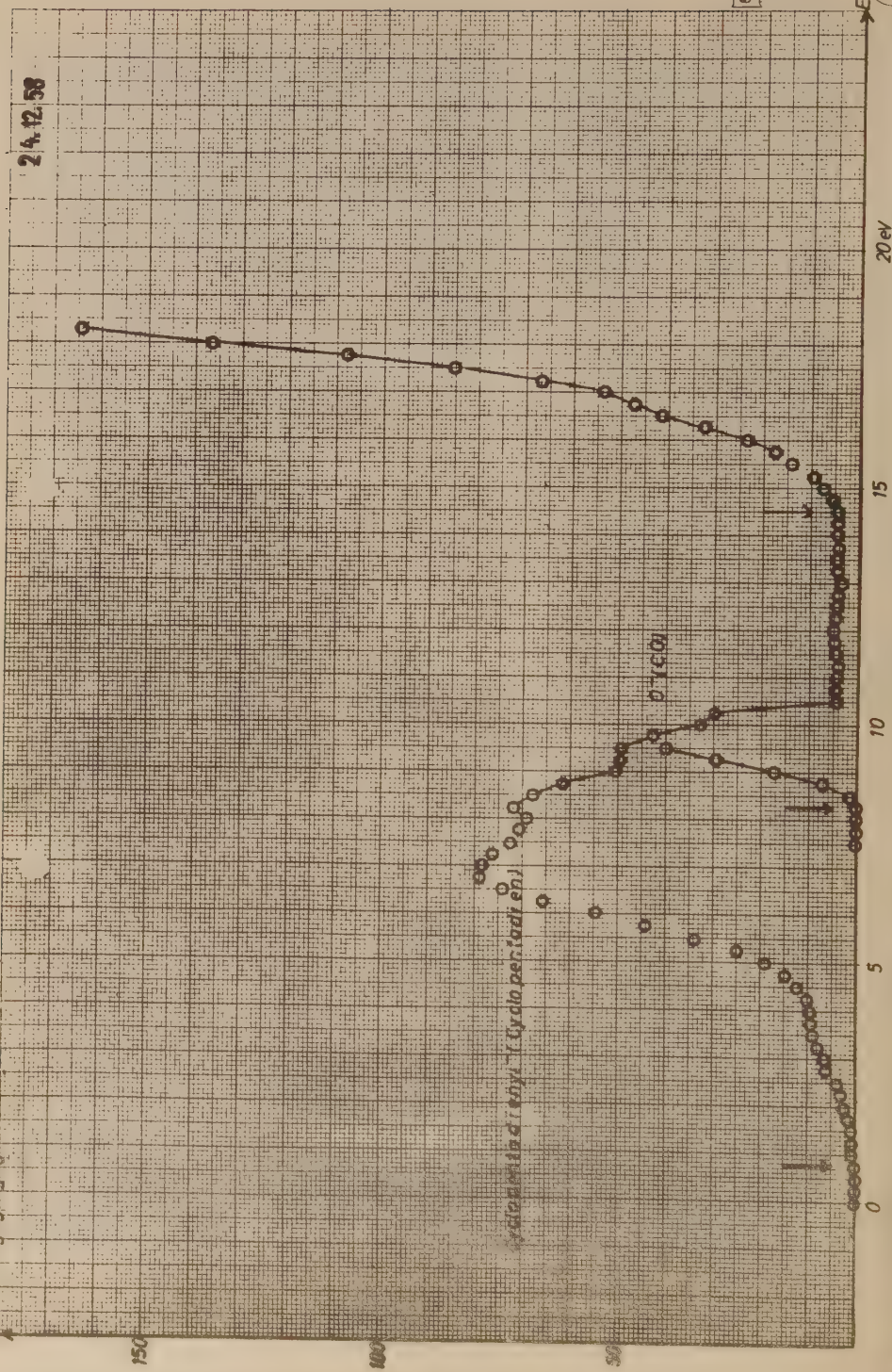
COPYRIGHT 1959 BY J. E. HARRIS & SONS, INC. N. Y. 369/1, 6

Eine Achse logar geteilt von 1 bis 10000, Einheit 62,5 mm, die andere in mm mit Prozentmaßstab

AbbIX

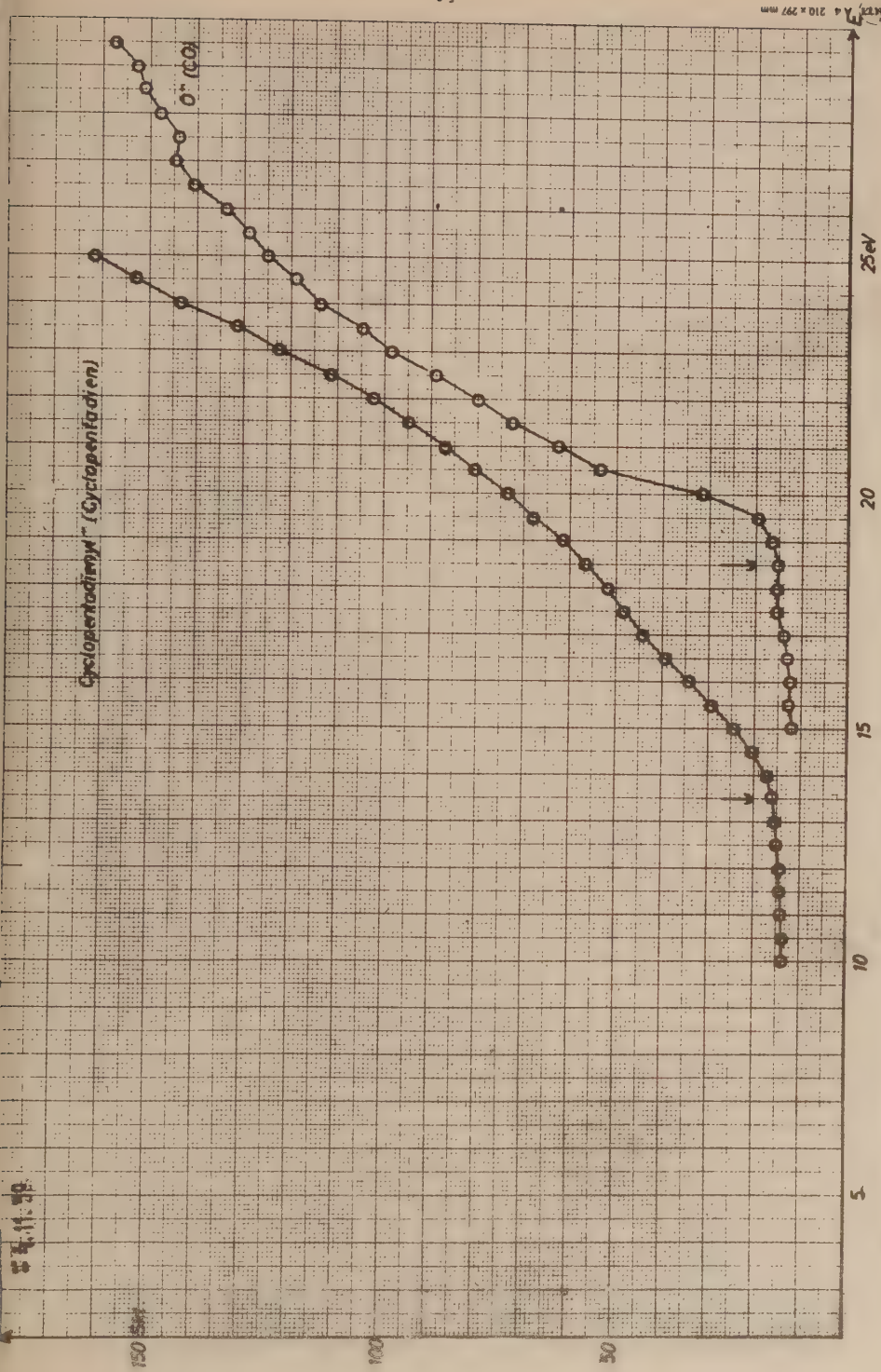
$J_{Ar}(C_5H_5(C_5H_5)) = 197 \text{ eV.} \quad (15.72 \text{ eV})$

24.12.58



22.11.59

Cyclopentadienyl¹³⁷(Cyclopentadien)



Ap (Cyclopentadienyl¹³⁷Cyclopentadien) $= 13.5 \cdot (20.7 - 10.5) = 13.5 \cdot 2.2 = 15.7 \text{ eV}$

Abb. XI

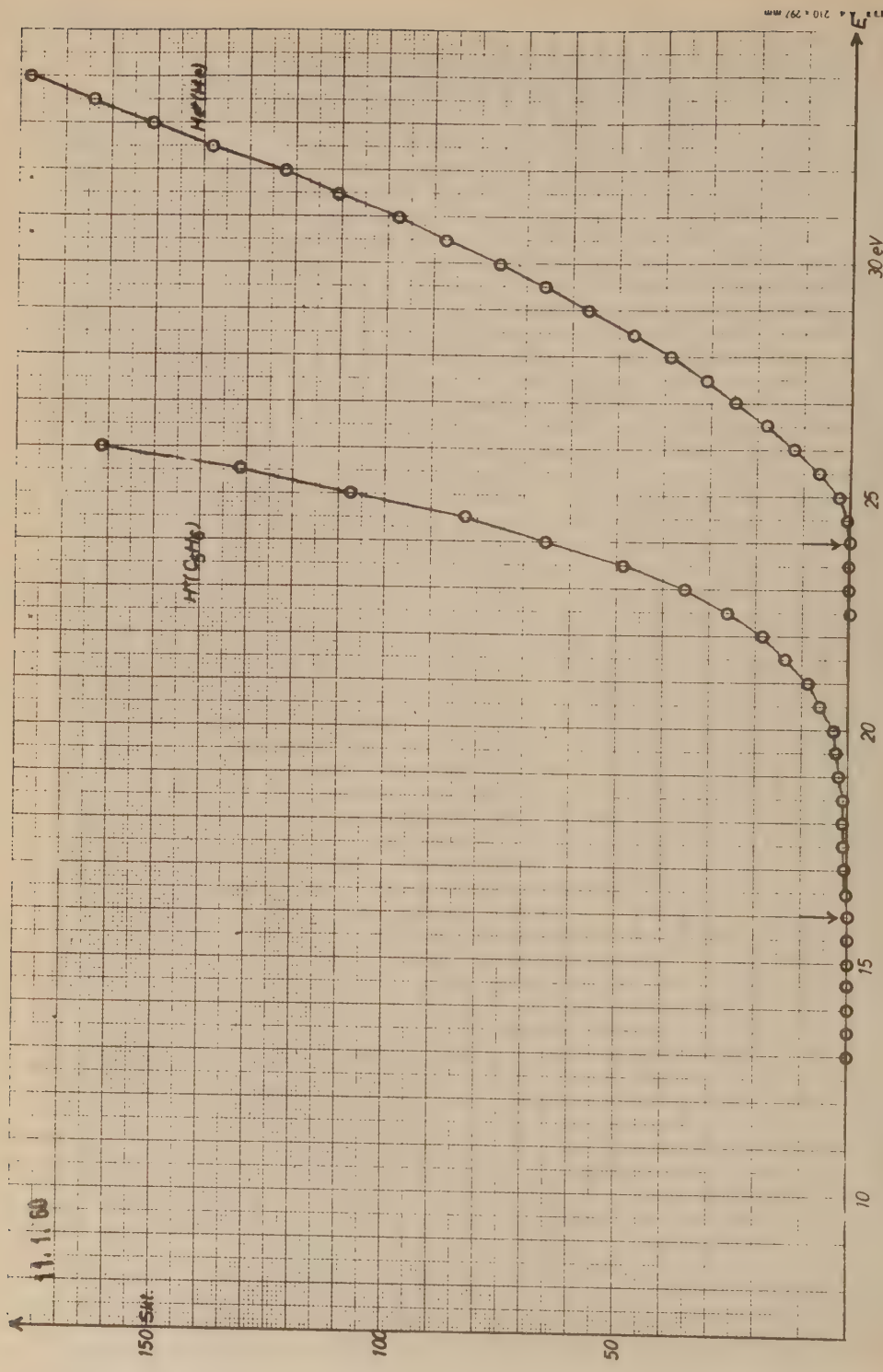
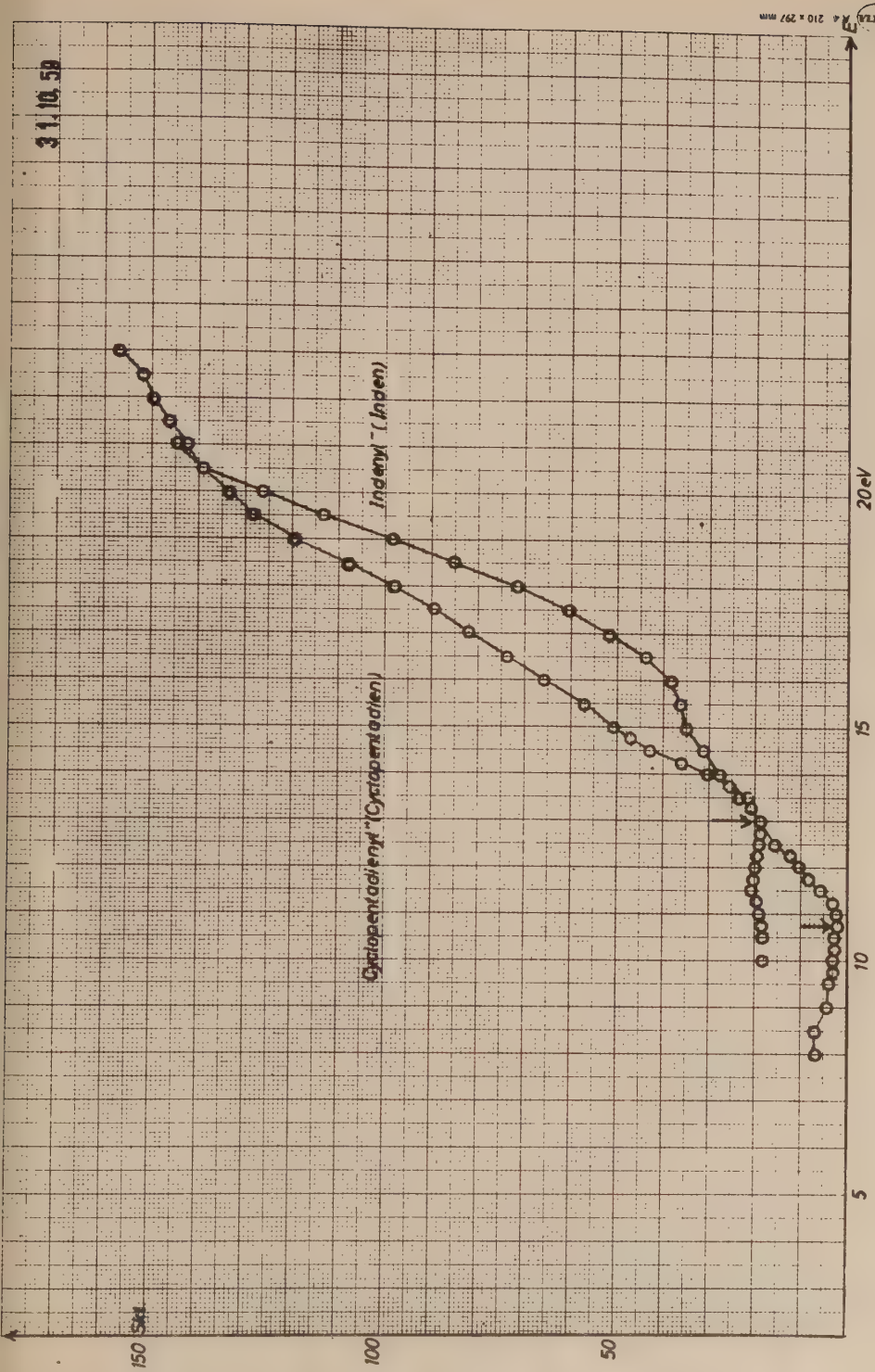


Abb. XII

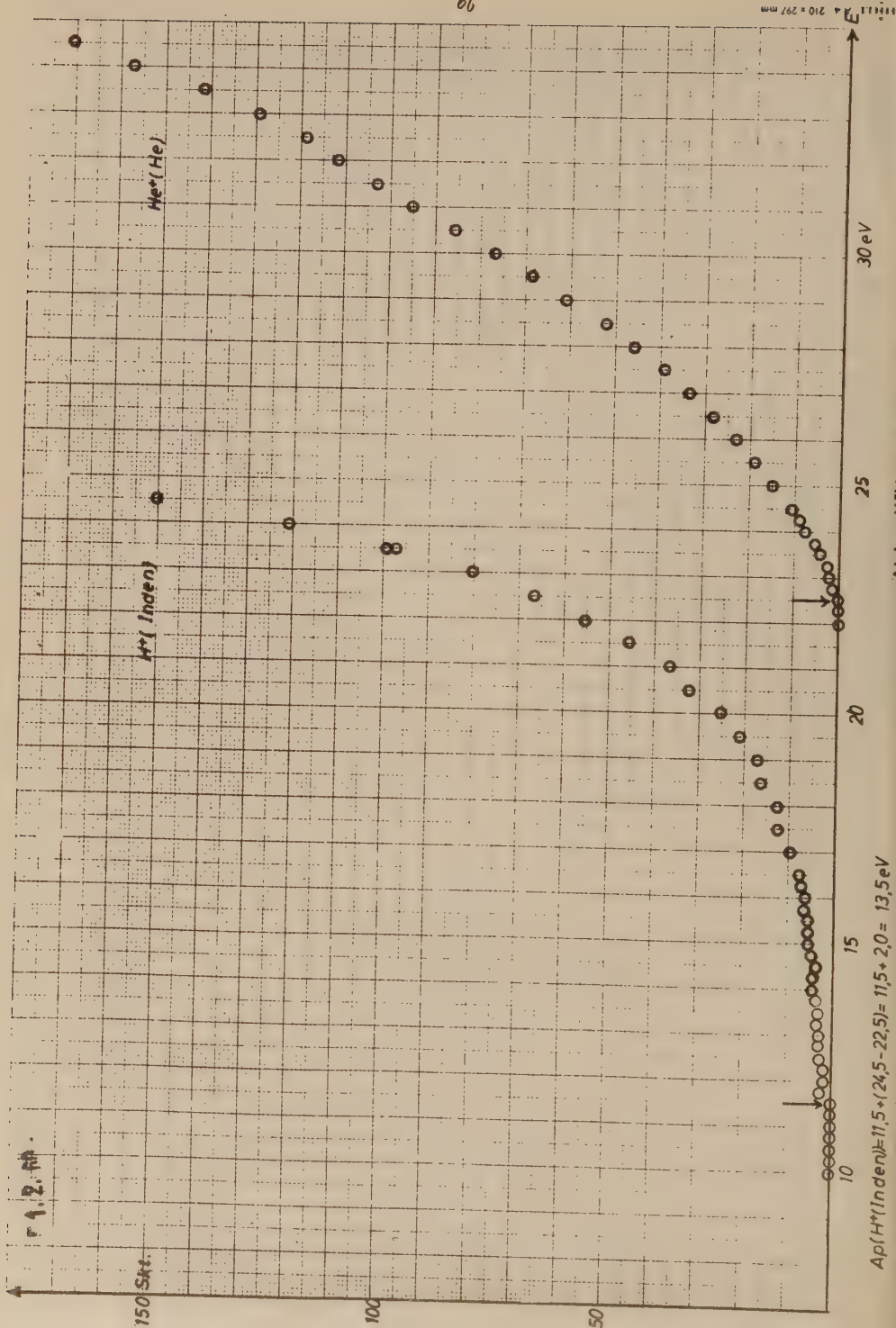
$$Ap (H^+(C_5H_8)) = 16,0 + (2 \cdot 5 - 24,0) = 16,0 + 0,5 = 16,5 \text{ eV}$$

W 210 x 297 mm



Ap (Indenyl-(Inden)) = Ap (Cyclopentadienyl-(Cyclopentadienyl)) = 2.25 eV

Abb XIII



27.10.58

Indenyl⁺(Inden)

Fluorenyl⁺(Fluoren)

150 Smf

100

50

5

10

15

20

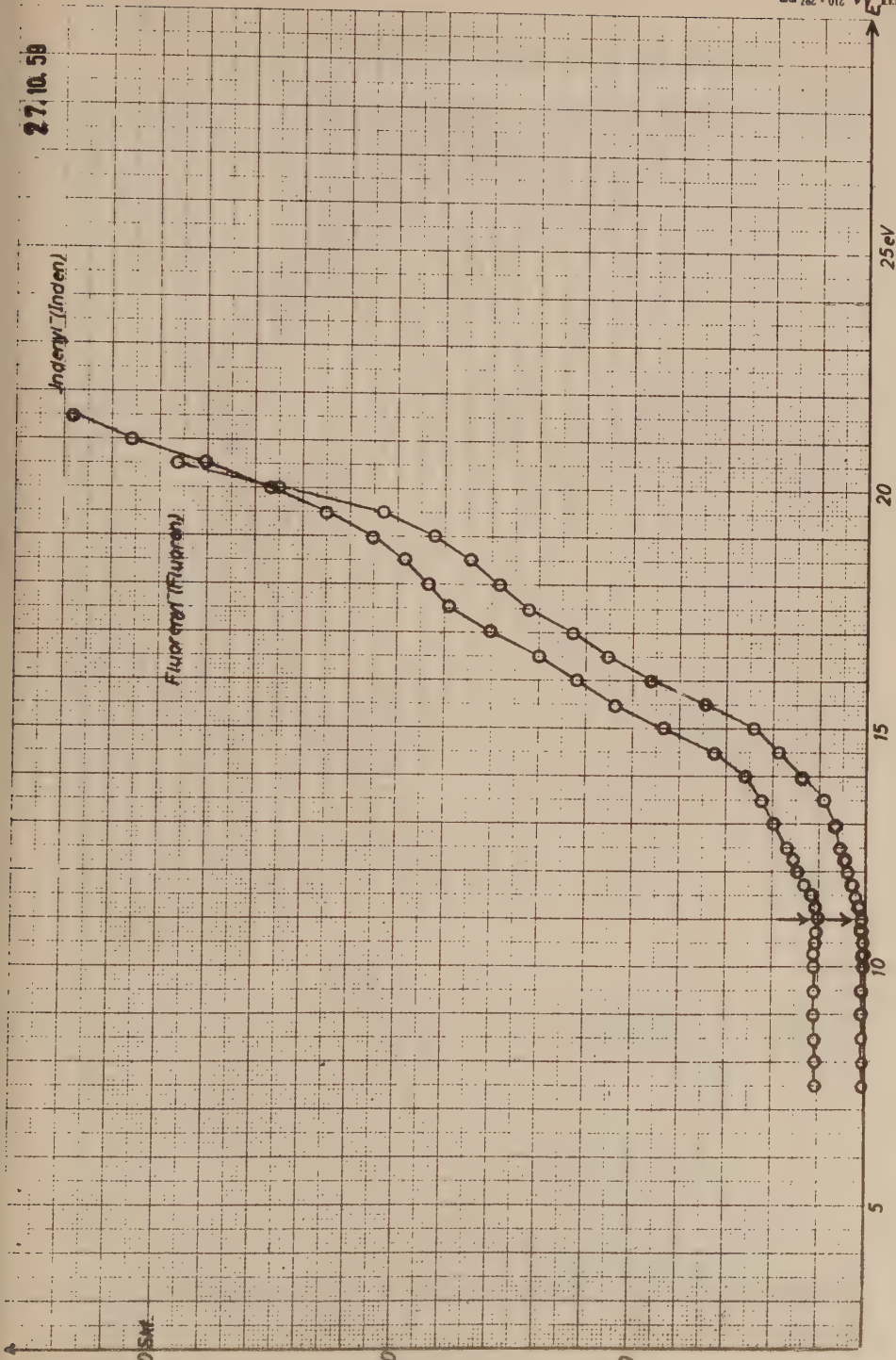
25 eV

E_{ph}

Ap (Fluorenyl⁺(Fluoren)) = Ap (Indenyl⁺(Inden))

Abb. XV

STÄTTE, λ 210 + 297 nm



118.7 53

$$E_i(\text{Pyrrol}) = 8,39 + (12,14 - 11,69) = 8,39 + 0,55 = 8,94 \text{ eV}$$

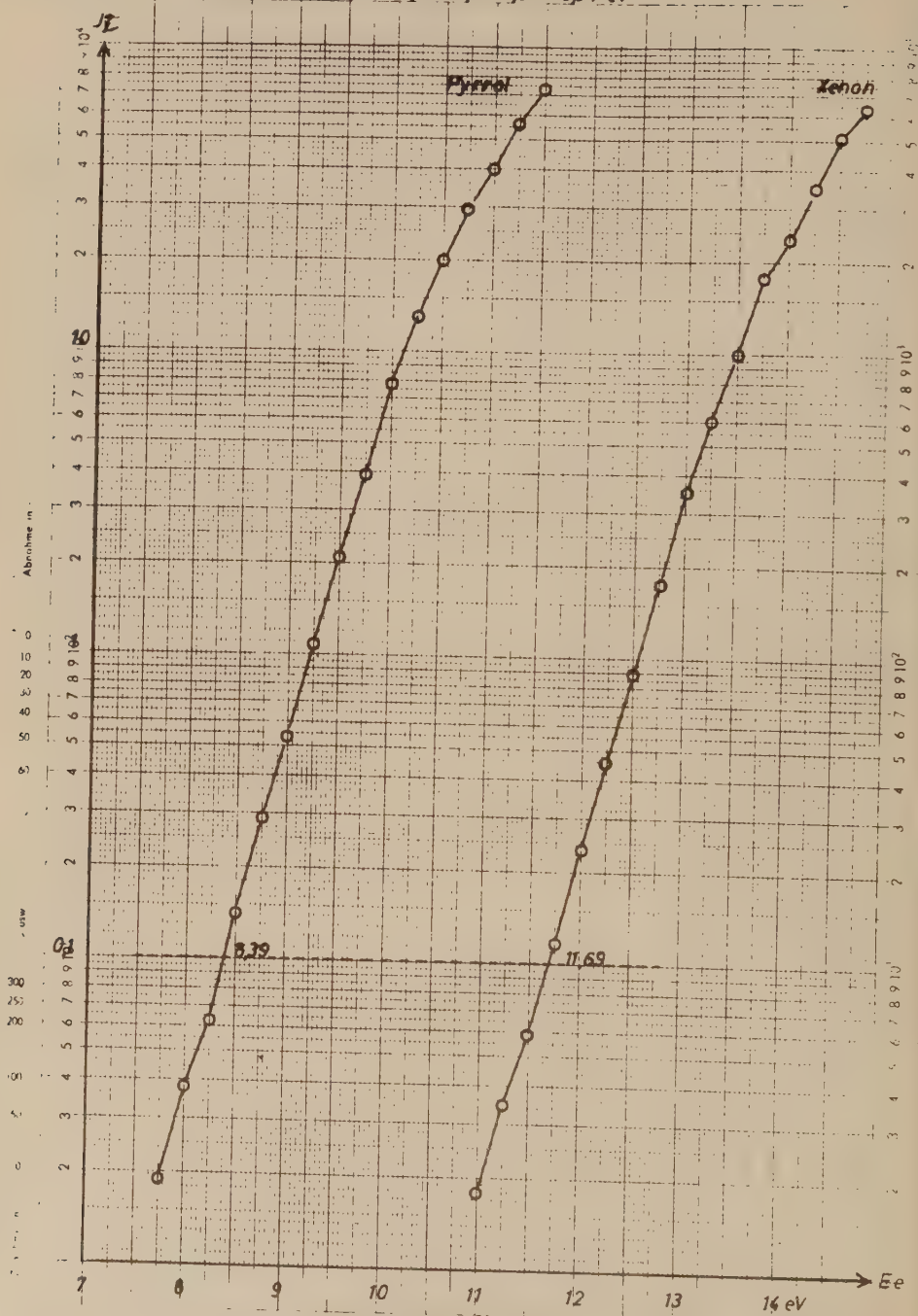
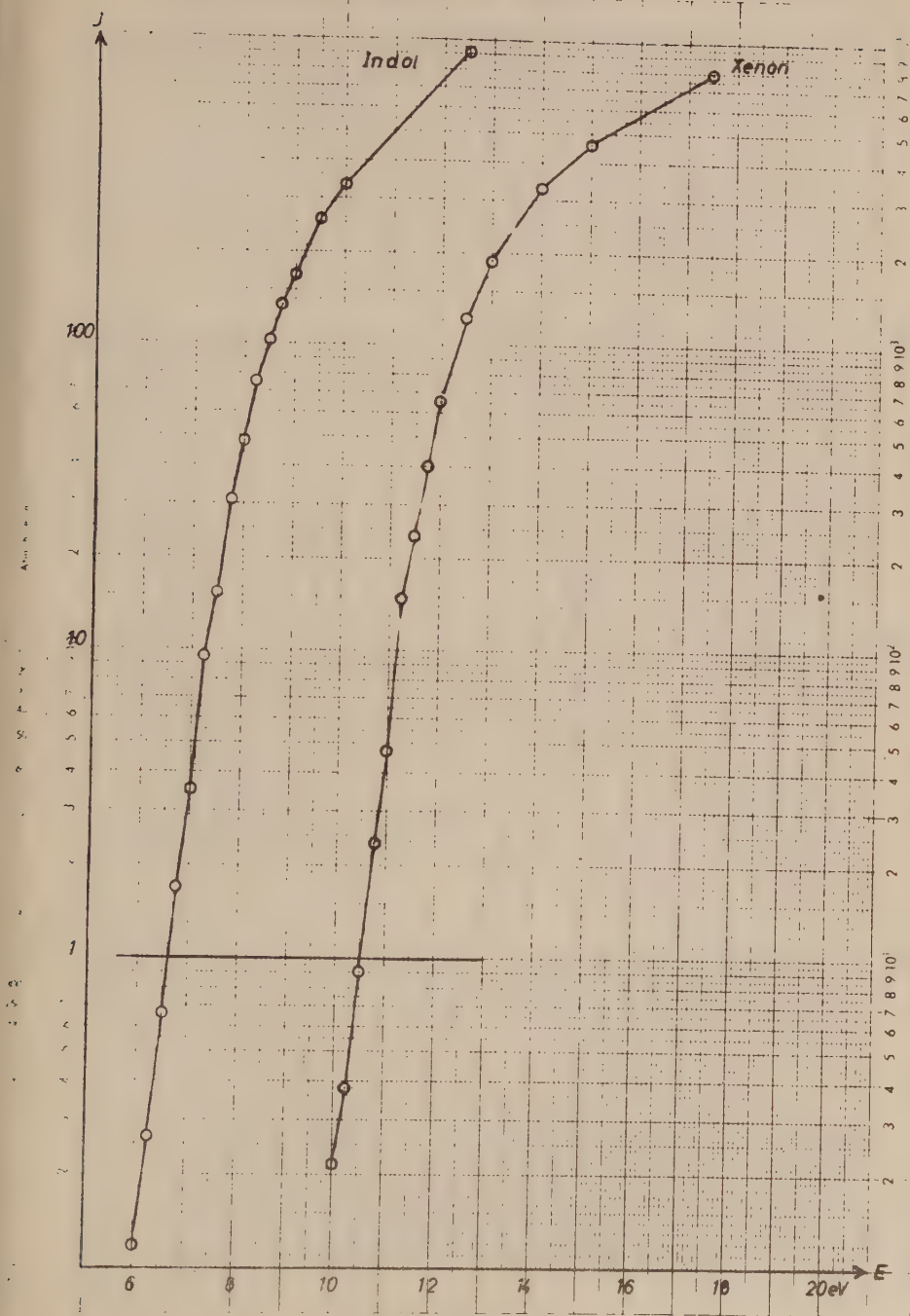


Abb. XVI

$$E.(\text{Indol}) = 6,61 + (12,08 - 10^5) = 6,61 + 1,57 = 8,18 \text{ eV}$$



Eine Achse logarith. geteilt von 1 bis 10000, E. in eV, 2.5 mm. Je nach Art des Gases ist die Kurve anders geformt.
 Nr. 369

Abb. XVII

17. 8. 59

$$E_i(\text{Carbazol}) = 6,69 + (12,13 - 10,66) = 6,69 + 1,47 = 8,16 \text{ eV}$$

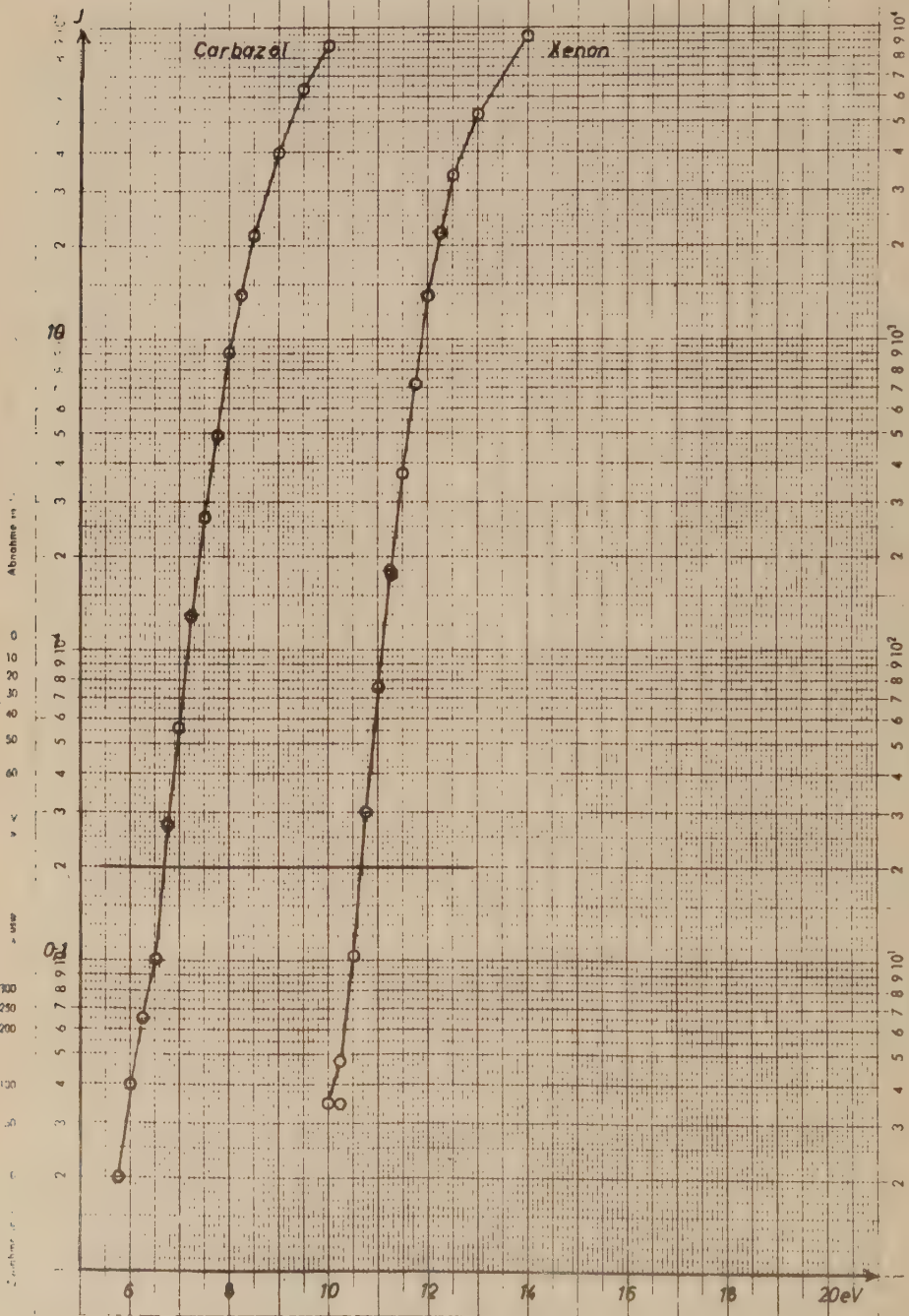


Abb. XVIII

25. 7. 58

$$E_i(\text{Furan}) = 8,96 + (12,4 - 11,98) = 8,96 + 0,42 = 9,38 \text{ eV}$$

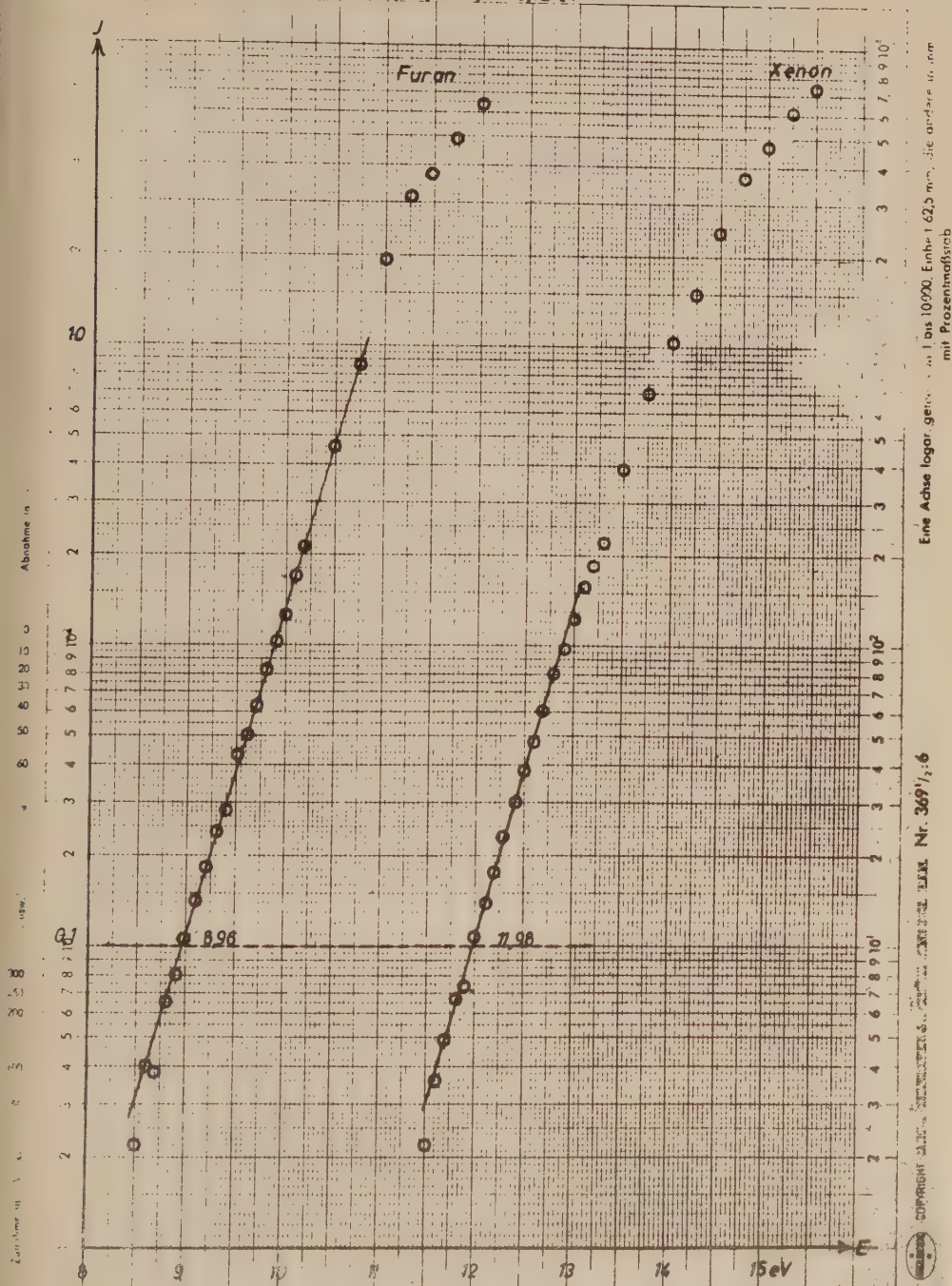


Abb. XIX

$$E_i(\text{Thiophen}) = 8,94 + (12,4 - 11,81) = 8,94 + 0,59 = 9,53 \text{ eV}$$

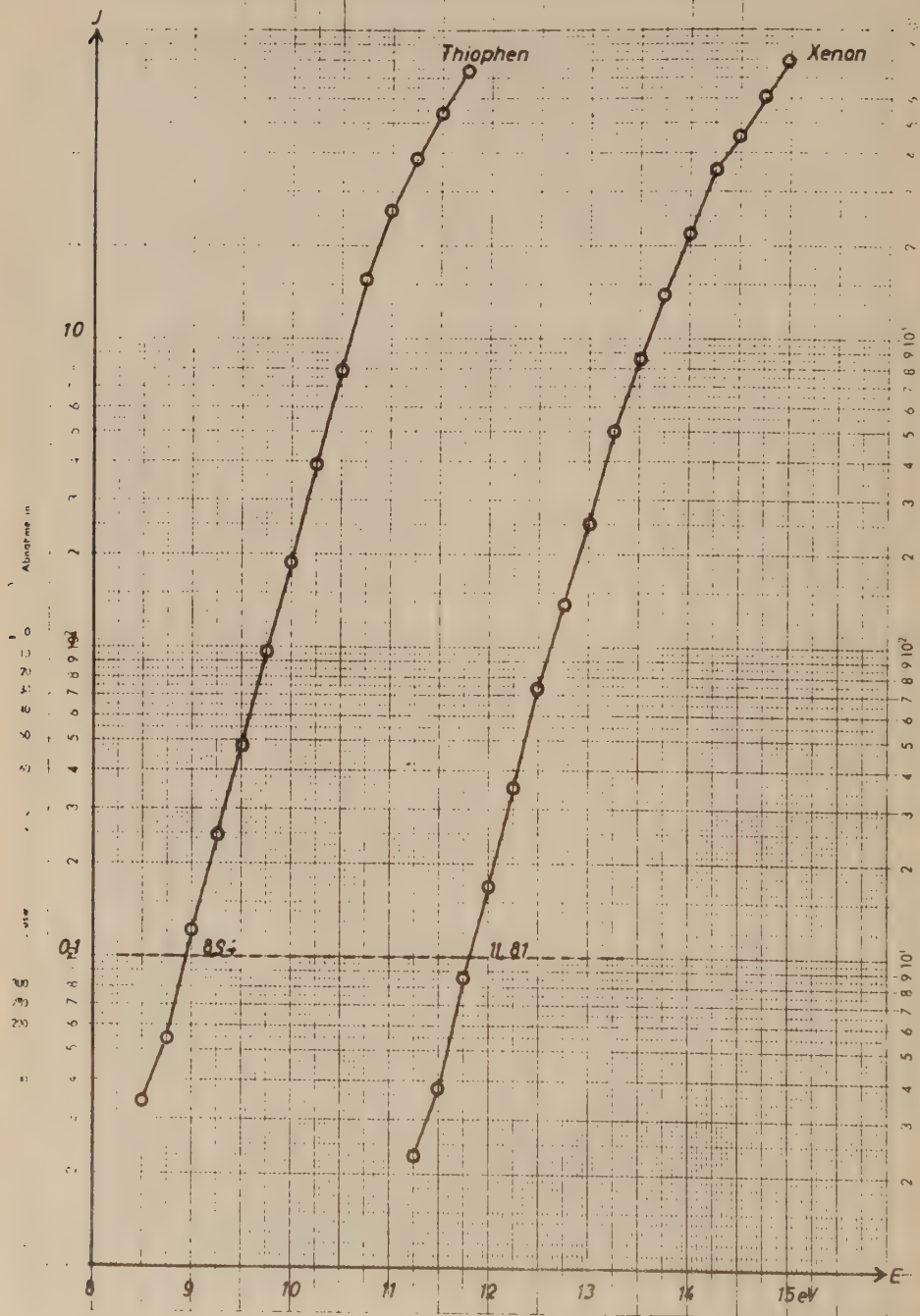


Abb. XX

LEBENS LAUF

Geboren 15. Juli 1925 in Frankfurt/Main-Höchst

1931 - 1936 Besuch der Volksschule in Bad Soden (Taunus)

1936 - 1943 Besuch der Oberschule in Frankfurt/Main-Höchst

1943 - 1944 Arbeits- und Militärdienst

1944 - 1948 Kriegsgefangenschaft in Großbritannien

1948 - 1950 Beschäftigung als Laborgehilfe bei den Farbwerken Höchst

1950 - 1957 Studium der Naturwissenschaften in Frankfurt/Main

1952 Vordiplom in Frankfurt/Main

1957 Hauptexamen in Frankfurt/Main

Akademische Lehrer: Professor Dr. Czerny; Professor Dr. Dänzer;

Professor Dr. Hund; Professor Dr. Royen;

Professor Dr. Hartmann.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt/Main unter Leitung von Herrn Professor Dr. Hermann Hartmann.

Herrn Professor Dr. Hartmann danke ich für Beratung und Unterstützung.

